



Національний університет
водного господарства
та природокористування

**Міністерство освіти і науки України
Національний університет водного господарства та
природокористування**

**Филипчук В.Л., Древецький В.В.,
Филипчук Л.В., Клепач М.І.**

**Автоматизоване керування
природоохоронними системами
очищення металовмісних стічних вод**

Монографія

Рівне – 2017



Національний університет
водного господарства
та природокористування

УДК 574.63:66-933.6

ББК 38.761.2:32.965

A22

*Рекомендовано вченою радою Національного університету водного господарства та природокористування.
(Протокол №1 від 29 січня 2016 р.)*

Рецензенти:

Радовенчик В.М., доктор технічних наук, професор Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут»;
Квасніков В.П., доктор технічних наук, професор Національного авіаційного університету, м. Київ;
Ткачук О.А., доктор технічних наук, професор Національного університету водного господарства та природокористування, м. Рівне.

Филипчук В.Л., Древецький В.В., Филипчук Л.В., Клепач М.І.

A22 Автоматизоване керування природоохоронними системами очищення металовмісних стічних вод.

Монографія. – Рівне : НУВГП, 2017. – 288 с.

ISBN

В монографії розглянуті нові технологічно-технічні засоби для очищення виробничих стічних вод від важких металів у присутності органічних та неорганічних домішок різного фазово-дисперсного стану. Наведено системи автоматизованого керування параметрами рН та Eh стічних вод, які застосовуються для дозування реагентів, що забезпечує необхідну якість очищення води від важких металів та інших токсичних домішок. Монографія розрахована на інженерно-технічних та наукових працівників пром підприємств, проектних та науково-дослідних організацій, а також може бути корисною аспірантам та студентам, які спеціалізуються в технології очищення стічних вод та автоматизації процесів керування хімічними процесами.

Іл. 93, табл.56, бібліогр. 182 назв.

УДК 574.63:66-933.6

ББК 38.761.2:32.965

ISBN

© Филипчук В.Л., Древецький В.В.,
Филипчук Л.В., Клепач М.І., 2017
© НУВГП, 2017



ЗМІСТ

ВСТУП.....	5
1. ПРОЦЕСИ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОЧИЩЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД.....	8
1.1. Характеристика металовмісних стічних вод.....	8
1.2. Формування складу металовмісних стічних вод...	12
1.3. Екологічні та технологічні вимоги до очищених металовмісних стічних вод.....	23
1.4. Класифікація процесів очищення.....	28
1.5. Класифікація очисних споруд.....	42
2. ПРОТОЛІТИЧНІ ТА ОКИСНО-ВІДНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД.....	52
2.1. Активна реакція (pH) середовища.....	52
2.2. Окисно-відновний потенціал (Eh) стічної води.....	58
2.3. Взаємозв'язок між активною реакцією та окисно- відновним потенціалом.....	72
2.4. Реагенти для регулювання pH та Eh стічних вод...	81
2.5. Аналіз впливу реагентів та компонентів стічних вод на зміну pH та Eh.....	95
3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ МЕТАЛОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД.....	101
3.1. Реагентне осадження важких металів.....	101
3.2. Глибоке очищення стічних вод від важких металів	114
3.3. Вилучення важких металів з комплексних сполук та в присутності органічних домішок.....	121
3.4. Окисно-відновні процеси при очищенні стічних вод.....	132
3.4.1. Відновлення домішок.....	132
3.4.2. Окиснення домішок.....	143
4. МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ЗМІШУВАЧІВ- РЕАКТОРІВ ЯК ОБ'ЄКТІВ АВТОМАТИЗАЦІЇ.....	153
4.1. Змішувачі-реактори в системах автоматизованого керування параметрами pH та Eh.....	153



4.2. Вибір змішувачів-реакторів для регулювання рН та Eh	162
4.3. Дослідження математичних моделей змішувачів-реакторів	169
4.3.1. Моделювання зміни рН в змішувачі-реакторі трубчастого типу.....	169
4.3.2. Моделювання зміни рН в механічному реакторі-змішувачі.....	176
4.3.3. Моделювання зміни рН в змішувачі-реакторі перегородчастого типу.....	181
5. СИСТЕМИ АВТОМАТИЗОВАНОГО РЕГУЛЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ рН та Eh.....	190
5.1. Існуючі системи автоматизованого контролю та керування параметрами рН та Eh при очищенні стічних вод.....	190
5.2. Вибір системи автоматизованого регулювання	196
5.3. Розробка систем автоматизованого регулювання параметрів рН та Eh в гідравлічних змішувачах-реакторах	205
5.4. Система автоматизованого комплексного регулювання параметрів рН та Eh при використанні механічного змішувача-реактора	209
5.5. Апаратне та програмне забезпечення систем автоматизації.....	222
6. ОЧИЩЕННЯ МЕТАЛОВІСНИХ СТІЧНИХ ВОД ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ.....	238
6.1. Промивні металовмісні стічні води.....	238
6.2. Концентровані металовмісні стічні води.....	246
6.3. Очищення металовмісних стічних вод з комплексним регулюванням Eh та рН.....	254
6.4. Каламутні металовмісні стічні води.....	266
СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ.....	272



ВСТУП

Однією з важливих складових охорони довкілля є попередження скиду промислових стічних вод, що вміщують токсичні домішки, зокрема важкі метали, ціаніди, феноли в концентраціях вищих, ніж гранично допустимі. Ці компоненти надзвичайно негативно впливають на людину та живі організми, оскільки мають кумулятивні та токсичні властивості, ускладнюють роботу станцій очищення природних та стічних вод населених пунктів, призводять до незворотного забруднення довкілля

Упродовж останнього десятиліття внаслідок змін виробничих технологій склад промислових стічних вод, що вміщують важкі метали, перетерплює значні зміни. У стічних водах спостерігається значне збільшення вмісту важких металів, зміна їх складу внаслідок підвищення концентрацій супутніх компонентів (поверхнево-активних речовин (ПАР), нафтопродуктів, органічних сполук, комплексотворювачів, мінеральних солей) при одночасному коливанні у широких межах вмісту забруднюючих домішок. Така ж тенденція спостерігається і в інших країнах світу.

Унаслідок цього утворюються багатокомпонентні металомісні стічні води, які мають змінені характеристики порівняно з традиційними умовами їх формування, що негативно впливає на процеси вилучення важких металів. Це вимагає врахування впливу багатокомпонентності стічних вод на процеси, параметри та технологію їх очищення, оскільки в Україні на працюючих підприємствах більшість очисних споруд морально та фізично застаріли і не відповідають сучасним вимогам по ефективності очищення стічних вод. Навіть найбільш сучасні очисні споруди збудовані без урахування того, що у виробничих стічних водах, крім іонів важких металів, можуть бути присутні також інші домішки, які ускладнюють водоочисні процеси.

При очищенні таких стічних вод основними параметрами, які визначають глибину та ефективність вилучення домішок є активна реакція (рН) та окисно-відновний



потенціал (E_h) водного середовища. Ці параметри суттєво впливають на протікання таких процесів, як нейтралізація, окислення, відновлення, сорбція, коагуляція, осадження тощо. Тому від точності підтримання необхідних значень pH і E_h суттєво залежить ступінь очищення води. При цьому контроль за ступенем очищення від забруднень ускладнюється тим, що параметри pH та E_h різнонаправлено впливають один на одного в процесі дозування реагентів, під час протікання хімічних процесів у водній фазі, при наявності у стічній воді інших домішок різного фазово-дисперсного стану.

Розв'язання цих задач можливе при використанні систем автоматизованого регулювання (САР) параметрами pH і E_h . Однак використання САР утруднюється тим, що криві зміни цих параметрів мають значні нелінійності і постійно змінюються в процесі очищення. Ще одним істотним фактором, що негативно впливає на регулювання, є наявність тісних перехресних зв'язків між каналами регулювання параметрами pH і E_h . В таких умовах застосування навіть самонастроювальних систем для регулювання pH і E_h не дозволяє отримати необхідну якість очищення стічних вод від важких металів.

В наукове вирішення проблеми очищення металовмісних стічних вод і використання автоматизованих систем керування вагомий вклад внесли вітчизняні вчені, Однак ще недостатньо досліджені закономірності вилучення важких металів у присутності багатокомпонентного складу домішок та використання для очищення систем автоматизованого керування параметрами pH і E_h .

Тому достатньо актуальним є подальша розробка сучасних систем очищення багатокомпонентних металовмісних стічних вод із використанням автоматизованого керування pH і E_h на основі мікропроцесорних засобів та новітніх інформаційних технологій. Розв'язанню цієї важливої науково-прикладної проблеми присвячена дана монографія. В ній на основі результатів виконаних теоретичних і експериментальних досліджень, узагальнення широкого науково-практичного досвіду авторів наведено сучасні технологічно-технічні засоби, які забезпечують ефективне вилучення важких металів із



багатокомпонентних стічних вод промислових підприємств різного профілю, що дозволяє підвищити якість очищення води від токсичних домішок, знизити витрати реагентів, підвищити безпеку експлуатації очисних споруд та зменшити негативний вплив скидів очищених вод на гідросферу.

Науково-технічні розробки, що висвітлені в монографії, впроваджені на промислових підприємствах України, Словаччини, Чехії, Росії, Білорусі, Молдови.

Монографія розрахована на наукових та інженерно-технічних працівників науково-дослідних, проектних організацій та промислових підприємств, а також може бути корисною аспірантам та студентам, які спеціалізуються в технології очищення води та автоматизації процесів керування виробничими процесами.

Розділ 1 підготовлений Филипчуком В.Л., розділи 2,3 та 6 підготовлені спільно Филипчуком В.Л. та Филипчуком Л.В., розділ 4 підготовлений спільно Древецьким В.В., Филипчуком Л.В., Клепачем М.І, підрозділи 5.1.-5.4 підготовлені Филипчуком Л.В., підрозділ 5.5 підготовлений Древецьким В.В.



1. ПРОЦЕСИ ТА ТЕХНОЛОГІЧНІ СХЕМИ ОЧИЩЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД

1.1. Характеристика металовмісних стічних вод

В залежності від джерела походження, концентрацій та складу домішок стічні води промислових підприємств поділяються на господарсько-побутові, поверхневі та виробничі (табл. 1.1). Господарсько-побутові стічні води як правило скидаються у побутову каналізацію і далі очищаються на міських очисних спорудах. Поверхневі стічні води на невеликих та середніх підприємствах скидаються без очищення у міську зливну, або побутову каналізацію. На великих підприємствах поверхневі води повинні очищатись, для чого будуються спеціальні споруди для очищення води від нафтопродуктів, поверхнево-активних речовин, завислих частинок та інше. У ряді випадків передбачається спільне очищення поверхневого стоку і виробничих стічних вод. Це можливо тоді, коли виробничі і поверхневі стоки вміщують ідентичні інгредієнти, наприклад нафтопродукти. В той же час не допускається одночасна очищення поверхневого стоку і виробничих стічних вод, що вміщують важкі метали, феноли, фториди та інші домішки, для вилучення яких потрібні різні спеціальні технології і обладнання.

Виробничі стічні води поділяються на умовночисті, мало- та сильнозабруднені стоки. Умовно-чисті стічні води використовуються, як правило, в оборотних системах водопостачання або після простішого, наприклад механічного очищення, та направляються на повторне використання. На малих та середніх підприємствах умовно-чисті стічні води можуть скидатись безпосередньо у міську зливну, або господарсько-побутову каналізацію. Мало- і сильнозабруднені виробничі стоки, що вміщують іони металів та інші токсичні домішки, перед відводом у системи загальнозаводської та міської (селищної) каналізації або перед скидом безпосередньо у водоймище повинні підлягати відповідному очищенню.



Малозабруднені металовмісні стічні води мають відносно великий об'єм, але малі концентрації забруднюючих домішок. Такі води обумовлюють, в першу чергу, розміри очисних споруд на централізованих водоочисних станціях, оскільки при гідравлічному розрахунку споруд головним параметром є витрата стічної води.

Таблиця 1.1

Загальна характеристика стічних вод промислових підприємств

Вид стічних вод	Категорія стічних вод	Джерело походження
Виробничі	Умовно-чисті	1. Системи охолодження 2. Конденсати чисті 3. Гідротранспорт
	Малозабруднені (малоконцентровані, слабokonцентровані, низьkokонцентровані)	1. Промивка та полоскання продукції 2. Зневоднення продукції та сировини 3. Конденсати технологічних процесів 4. Очищення твердих та газоподібних відходів 5. Мийка обладнання та транспорту 6. Мийка виробничих приміщень
	Сильнозабруднені (сильноконцентровані, висококонцентровані, концентрати)	1. Злив відпрацьованих розчинів, маточників та кубових залишків 2. Установки водопідготовки (елюати) і очищення стоків (рідкі відходи)
Поверхневі стічні води	Талі	1. Територія підприємства 2. Дахи адміністративних та виробничих будівель
	Дощові	Те ж
	Поливочні	Мийка території підприємства
Господарсько-побутові стічні води	—	1. Санвузли адміністративних та виробничих будівель 2. Душові 3. Харчові блоки 4. Пральні



До малозабруднених стічних вод можна умовно віднести такі, при очищенні яких утворюється не більше 5-20% твердих або рідких відходів. При цьому загальна концентрація всіх домішок у малозабруднених стоках не перевищує, як правило, 2-3 г/л, у тому числі іонів металів 25-50 мг/л. Витрата цих стоків на більшості підприємств складає від 100 до 10000 м³ за добу. В той же час на деяких підприємствах, наприклад металургійних, утворюється декілька сотень тисяч кубічних метрів за добу малозабруднених стічних вод. Для малих підприємств характерним є значна нерівномірність відводу цих вод на очищення по годинах доби.

У таблиці 1.2 наведені джерела утворення та характеристика малозабруднених металовмісних стічних вод деяких підприємств. Як видно, такі стічні води крім іонів важких металів вміщують також нафтопродукти, масла, поверхнево-активні речовини, деякі органічні сполуки та ряд специфічних домішок.

Сильнозабруднені металовмісні стічні води у більшості випадків мають невеликі об'єми, але високі концентрації компонентів. Так загальна концентрація домішок може досягати 15-20 г/л, у тому числі іонів важких металів 8-12 г/л. Такі води можуть відводитись на локальні очисні споруди або дозуватись безпосередньо в малозабруднені стічні води.

Таблиця 1.2

Характерні домішки та джерела утворення малозабруднених металовмісних стічних вод

Основні домішки	Джерело утворення	Назва виробництва
1	2	3
Луги, ПАР, завислі речовини, масла, емульгатори	Промивка виробів, деталей після знежирення	Підготовка поверхні при холодній прокатці металу, гальванічному покритті, хімічному покритті, лакофарбному покритті



продовження табл. 1.2

Кислоти, залізо, важкі метали*, шестивалентний хром**, інгібітори корозії	Промивка виробів та деталей із сталі після травлення, зняття травильного шламу, активації, хімічного або електрохімічного полірування	
Луги, алюміній	Промивка деталей та виробів із алюмінію після травлення та активації	Підготовка поверхні при гальванічному, хімічному покритті
Кислота, шестивалентний хром**	Те ж після прояснення	
Луг, цинк	Те ж після проміжного цинкування	
Кислота, залізо (нікель)	Те ж після проміжного залізнення (нікелювання)	
Кислота, алюміній, залізо	Те ж після хімічного полірування	
Луги (кислоти), алюміній	Те ж після електрохімічного полірування	
Кислоти, алюміній, важкі метали	Промивка деталей та виробів із литих сплавів алюмінію після травлення	
Кислоти, мідь, важкі метали, шестивалентний хром	Промивка деталей та виробів із міді і мідних сплавів після травлення	
Ціаніди (кислота), мідь, важкі метали	Те ж після активації	
Кислота, мідь, важкі метали, (шестивалентний хром)	Те ж після хімічного (електрохімічного) полірування	
Кислоти, цинк (нікель), важкі метали	Промивка деталей та виробів із цинкових сплавів (нікелю) після активації	
Цинк, луг, органічні добавки, (ціаніди)	Промивка деталей та виробів після лужного (ціаністого) цинкування	
Цинк, алюміній, органічні добавки	Те ж після сульфатного цинкування	



продовження табл. 1.2

Аміакатні сполуки цинку, органічні добавки	Те ж після аміакатного цинкування	
Кислоти, шестивалентний хром	Промивка після прояснення і пасивації цинкових та кадмієвих покриттів	
Ціаніди, мідь, луг	Промивка деталей та виробів після ціаністого міднення	Гальванічні покриття
Мідь, кислоти, органічні добавки, (фториди, борати)	Те ж після сірчанокислового (кремнійфтористоводневого, бор фтористоводневого) міднення	
Ціаніди, мідь, цинк (олово), луг	Те ж після латунування (бронзування)	
Нікель, кислоти, (борати, фториди)	Промивка деталей та виробів після нікелювання	
Шести- і тривалентний хром, кислоти (луги), (борати, фториди)	Промивка деталей та виробів після хромування	
Олово, кислота (луг), (фториди)	Промивка деталей та виробів після луження	Гальванічні покриття
Олово, вісмут, кислота, органічні добавки	Те ж після осадження сплаву олово-вісмут	
Олово, нікель, аміакати	Те ж після осадження сплаву олово-нікель	
Олово, свинець, борати, фториди	Те ж після осадження сплаву олово-свинець	
Олово, цинк, аміакати, фосфати	Те ж після осадження сплаву олово-цинк	
Ціаніди, кадмій, луг, органічні добавки	Промивка деталей та виробів після ціаністого кадмування	
Кадмій, аміакати, (борати, фториди)	Промивка деталей та виробів після сульфатного або хлористого кадмування	
Свинець, борати, фториди, (феноли)	Промивка деталей та виробів після свинцювання	



продовження табл. 1.2

Залізо, кислоти	Промивка деталей та виробів після залізнення	
Нікель, аміакати, фосфати, (борати), органічні добавки	Промивка деталей та виробів після хімічного нікелювання	Хімічне нанесення покритть, металізація пластмас
Кислоти, шестивалентний хром, органічні добавки	Промивка деталей та виробів із пластмас після травлення	Металізація пластмас
Олово, паладій, кислота	Промивка деталей та виробів із пластмас після сенсибілізації і активації	Металізація пластмас, виготовлення друкованих плат
Мідь, луг, органічні добавки	Те ж після міднення	
Кислота	Промивка пластмасових заготовок після декапування	Виготовлення друкованих плат
Залізо, мідь, фоторезист	Промивка плат після травлення у розчині хлорного заліза	
Мідь, кислота, фоторезист	Промивка плат після травлення у кислому розчині хлорної міді	
Мідь, аміакати, важкі метали	Те ж після травлення в лужному розчині хлорної міді	
Кислоти, (шестивалентний хром, борати)	Промивка деталей із алюмінію та його сплавів після електрохімічного оксидування	Нанесення неорганічних захисних плівок
Шестивалентний хром, луг, (фосфати, фториди)	Те ж після хімічного оксидування	
Луг	Промивка деталей із сталі після оксидування	
Луг, (аміакати)	Промивка деталей із міді та її сплавів після оксидування	
Цинк, фосфати, (барій)	Промивка деталей із сталі після фосфатування	



продовження табл. 1.2

Кислоти, луги, шестивалентний хром, важкі метали, ціаніди, аміакати, маслопродукти, органічні добавки, ПАР та ін.	Мийка полів та технологічного обладнання	Холодна прокатка металу, гальванічні покриття, хімічні покриття, лакофарбові покриття
Завислі речовини, чатинки фарби, органічні розчинники	Гідрофільтри фарбувальних камер	Лакофарбові покриття
Завислі речовини, нафтопродукти, ПАР, органічні сполуки та ін.	Мийка автотранспорту	Станції техобслуговування автотранспорту, гаражі, автозаправочні пункти
Завислі речовини, нафтопродукти та ін.	Злив підтоварних вод, зачистка ємкостей для збереження нафтопродуктів, мийка полів виробничих приміщень	Нафтобази, мазутні господарства, котельні, автозаправочні пункти

Примітки: 1- * домішки, що утворюються при обробці нержавіючих сталей; 2- ** домішки, наявність яких у стічних водах обумовлена складом використаного технологічного розчину.

Ці води можуть визначати кількість хімічних реагентів, яка потрібна для фізико-хімічного очищення стічних вод на підприємстві, а також представляють інтерес з точки зору утилізації цінних компонентів. Цим водам притаманний високий ступінь нерівномірності скиду. Залпові скиди сильнозабруднених стоків здійснюються по змінних, добових, тижневих, декадних, місячних, кварталних або річних графіках, у зв'язку з чим на очисних спорудах повинні передбачатись накопичувачі на повний об'єм скиду. Сильнозабруднені виробничі стічні води містять ті ж домішки, що й малозабруднені, але їх особливістю є висока загальна мінералізація водної фази. В таблиці 1.3 наведена характеристика сильнозабруднених стічних вод деяких виробництв.



Таблиця 1.3

Характеристика сильнозабруднених стічних вод

Тип стічних вод	Джерело утворення	Найменування виробництва
1	2	3
Відпрацьовані знежируючі розчини виробів та деталей	Знежирення виробів и деталей	Підготовка поверхні при холодній прокатці металу, гальванічному, хімічному, лакофарбному покритті
Відпрацьовані травильні розчини	Травлення, зняття травильного шламу, активація, хімічне або електрохімічне полірування виробів та деталей із сталі, алюмінію, міді, нікелю, мідних і цинкових сплавів	
Відпрацьовані розчини операцій підготовки поверхні	Освітлення, проміжне цинкування, залізнєння або нікелювання виробів і деталей із алюмінію та його сплавів	Підготовка поверхні при гальванічному, хімічному, лакофарбному покритті
Відпрацьовані електроліти	Цинкування, міднення, хромування, латукування, лужнення, нанесення сплавів та ін.	Гальванічні та хімічні покриття
Відпрацьовані розчини операцій підготовки поверхні пластмас	Травлення, сенсibiliзація, активація та декапування пластмас	Підготовка поверхні при металізації пластмас та виготовленні друкованих плат
Відпрацьовані розчини травлення друкованих плат	Травлення друкованих плат	Виготовлення друкованих плат
Відпрацьовані розчини операцій нанесення захисних плівок	Оксидування, ематоборудування і фосфатування виробів та деталей із сталі, алюмінію, міді і мідних сплавів	Нанесення неорганічних захисних плівок



продовження табл. 1.3

Відпрацьовані миючі розчини	Мийка двигунів внутрішнього згоряння, деталей машин і механізмів	Ремонт і техобслуговува ння автотранс- порту, сільсько- господарської, будівельної та іншої техніки
Відпрацьовані змазочно- охолоджуючі рідини	Свердлильні, токарні, шліфувальні, полірувальні та інші роботи	Механооброб- люючі вироб- ництва
Елюати, перміати, регенерацийні розчини	Регенерація і промивка фільтрів та мембранних установок	Очищення технологічних розчинів, водо- підготовчі уста- новки, котельні, ТЕЦ, установки очищення стіч- них вод та ін.

Таким чином металовмісні стічні води промислових підприємств є продуктом різних виробництв і у більшості можуть вмішувати широкий спектр не тільки іонів важких металів, а також інші забруднення, зокрема поверхнево-активні речовини, емульговані домішки, органічні та мінеральні кислоти, луги, солі та інші компоненти, які надають водній фазі різні властивості. У зв'язку з цим виробничі металовмісні стічні води можуть бути поділені таким чином [1; 2]:

- по характеру забруднюючих компонентів:
 - а) механічні домішки; б) хімічні домішки; в) органічні речовини; г) змішані;
- по назві основного забруднюючого металу: а) мідні; б) нікелеві; в) цинкові та інші;
- по назві основного забруднюючого компоненту:
 - а) ціаністі; б) хромові; в) фенольні; г) масловмісні та інші;
- по концентрації забруднюючих металів:
 - а) низькоконцентровані – вміщують іони важких металів у сумі до 10-50 мг/л; б) середньоконцентровані – до 50-500 мг/л;



в) висококонцентровані – до 1500-3000 мг/л; в) концентрати – до 5-20 г/л;

- по активній реакції середовища (рН): а) нейтральні – рН 6,5-8,5; б) кислі – рН до 6,5 (слабокислі – рН 4,5-6,5; середньоокислі – рН 2,5-4,5; сильноокислі – рН менше 2,5);

в) лужні – рН більше 8,5 (слаболужні – рН 8,5-10,5; середньолужні – рН 10,5-12,0; сильнолужні – рН більше 12,0);

- по наявності комплексів з важкими металами: а) прості; б) комплексовмісні;

- по агресивності: а) агресивні; б) неагресивні;

- по відношенню до біохімічного окиснення:

а) піддаються біохімічному очищенню; б) не піддаються біохімічному очищенню.

Крім того, металовмісні стічні води можуть вміщувати або не вміщувати отруйні домішки, леткі компоненти, цінні та благородні речовини. Все наведене вище неодмінно повинно враховуватись при виборі технологічної схеми очищення металовмісних стоків.

1.2. Формування складу металовмісних стічних вод

На протязі останніх десятиріч склад металовмісних стічних вод промислових підприємств почав набувати значних змін. Так, в промислово розвинених країнах Східної Європи, і в тому числі в Україні, при переході до нових умов господарювання значна увага приділяється не стільки будівництву нових промислових підприємств, скільки реконструкції та переоснащенню існуючих з використанням ресурсозберігаючих технологій. В результаті спостерігається стала тенденція до зниження об'ємів стічних вод, які скидаються в каналізацію промислових підприємств і, відповідно, до зменшення площ та об'ємів будівель, що відводяться під очисні споруди. Важливим фактором є також значне підвищення цін на чисту воду, яка використовується в основному технологічному процесі та плати за скид в каналізацію очищеної стічної води.



В кінцевому результаті це вимагає зменшення загальних витрат на будівництво і експлуатацію очисних споруд і, як наслідок, потребує зниження площ і об'ємів власне водоочисних станцій, зменшення кількості стічних вод, які прямо впливають на розмір очисних споруд. Вказана тенденція, яка в останній час більш яскраво виражена на підприємствах Східної Європи, проявляється також в Україні та суттєво впливає на формування стічних вод як в основному виробництві, так і в системі каналізації промислових підприємств.

Так, в основному виробництві, де утворюються стічні води, з метою підвищення і гарантії високої якості продукції при обробці деталей та металів з використанням необхідних робочих концентрованих розчинів для приготування таких розчинів почали широко використовуватись готові сухі чи рідкі суміші. Це дозволяє уникнути використання при підготовці робочих розчинів випадкових неякісних реагентів, забезпечити точне додержання співвідношень між компонентами, застосовувати потрібні додаткові хімічні сполуки, які були заздалегідь синтезовані на фірмі-розробникові суміші. Приготування концентрованих робочих розчинів на підприємстві зводиться тільки до розбавлення готових сумішей питною або деіонізованою водою. Суміші на кожній фірмі носять свою умовну назву, а детальний склад та концентрації компонентів сумішей практично відомі тільки фірмі-розробнику. Наприклад, широко відомі такі групи готових сумішей для обробки деталей, як Synfat, Syngal, Synalog, Brunigal, Wolmanit, Herbasyn та ін. [3]. В сумішах поряд з металовмісними хімічно чистими реактивами широко використовуються високі концентрації різних добавок, таких як поверхнево-активні речовини, спеціальні органічні та мінеральні хімікалії, інертні солі та інше.

Використання таких сумішей, що мають високі концентрації поверхнево-активних та інших спеціальних органічних речовин, дає можливість різко зменшити об'єми води, яка використовується у основному виробництві, за рахунок якісного відмивання поверхні деталей, широкого впровадження непроточних, змішаних та інших видів промивок,



застосування ванн вловлювання розчинів. В результаті значно зменшуються об'єми стічних вод, стоки скидаються періодично, мають малий об'єм, але високі концентрації забруднюючих компонентів.

В абсолютній більшості випадків при реконструкції промислових підприємств, будівництві нових виробництв відвід стічних вод на централізовані очисні споруди проводиться шляхом підключення до існуючої системи каналізації. Навіть при будівництві нових чи реконструкції старих централізованих очисних споруд система каналізації залишається незмінною. Це пов'язано з необхідністю вкладання великих коштів у будівництво нових трубопроводів, а у більшості випадків робить це практично неможливим в умовах діючого виробництва. Така ситуація призводить до того, що розподіл потоків стічних вод з різними характеристиками, а тим більше будівництво окремих очисних споруд для різних категорій стоків є досить значною проблемою. В результаті на централізовані очисні споруди приходять різні за характеристиками стічні води, а у прийомних ємкостях водоочисних станцій утворюється суміш багатокомпонентних металовмісних стічних вод.

На підприємствах відмовляються від будівництва локальних очисних пристроїв та споруд, оскільки вони потребують додаткових виробничих площ та будівель, обслуговуючого персоналу і навіть при регенерації відносно цінних компонентів та розчинів не компенсують вкладені кошти. Крім того, якість регенованих розчинів у більшості випадків значно нижча якості вихідних розчинів, а регеновані кольорові метали по якості можна віднести тільки до металобрухту. Тобто прибуток підприємства порівняно з вартістю валового обороту підприємства має настільки мізерну величину, що підприємству зручніше скидати мідні розчини у каналізацію і очищати разом із загальним стоком. Ось чому локальні очисні споруди у більшості випадків використовуються тільки тоді, якщо потрібне тільки вилучення особливо цінних та благородних елементів у великих об'ємах або знешкодження найбільш токсичних чи інших домішок, на очищення від яких не розраховані централізовані очисні



споруди (наприклад, ціанідів, шестивалентного хрому, фенолів), з наступним скидом оброблених стічних вод із знешкодженими домішками на централізовані очисні споруди. Тим більше, що наявність навіть великої кількості локальних очисних пристроїв та споруд не виключає необхідності будівництва централізованих очисних споруд у зв'язку із скидом від основного виробництва інших, простих за складом, низькоконцентрованих стічних вод, концентрованих змішаних стоків, які не підлягають регенерації, а також залишків від регенерації стічних вод на локальних спорудах.

Вказані фактори у значній мірі змінюють характеристики стічної води порівняно з традиційними умовами їх формування (табл.1.4). Так, порівняння складу домішок в металовмісних стічних водах різних промислових підприємств країн Східної й Західної Європи та України і Росії на протязі останнього десятиріччя показує:

1. В стічних водах спостерігається досить велике збільшення вмісту важких металів. Наприклад, якщо до початку 90-х років сумарний вміст іонів важких металів в металовмісних стічних водах складав в середньому 10-20 мг/л [4], то на даний час цей показник збільшився у 10-30 разів.

2. Концентрації супутніх компонентів в суміші стічних вод можуть досягати значних величин і перевищувати концентрації важких металів у декілька разів. Так, значно підвищився вміст поверхнево-активних речовин, різних органічних сполук, що обумовлюють хімічну (ХПК) та біохімічну (БПК) потребу кисню. Наприклад, концентрація ПАР зросла у середньому у 10-25, ХПК у 20-30, амонію у 15-20, нафтопродуктів у 4-8 разів.

3. В стічній воді значно збільшилась концентрація мінеральних солей, особливо аніонів сильних кислот. Так наведені дані показують, що загальна мінералізація стічної води підвищилась в 3-5 разів, а для деяких виробництв ще більше.

4. В стічній воді з'явились у відчутних кількостях деякі досить токсичні елементи, такі як свинець, ванадій, миш'як, молібден та інші, які раніше були зовсім відсутні в стічних



Таблиця 1.4

Склад домішок загального стоку металовмісних стічних вод деяких підприємств

Показник забруднення	Одиниця виміру	Назва підприємства							
		Ім. Шевченко (Харків)	РЗВА (Рівне)	ЛОМО (С-Петербург)	а/с 341/2 (Одеса)	VSZ, (Словачина)	ZDB (Чехія)	Нута, (Польща)	Lukas (Німеччина)
pH	Од.	2,9-7,7	7,2-7,3	5,7-6,4	1,8-7,0	1,5-11,8	1,3-2,5	2,7-11,3	2,3-11,6
Мідь	Мг/дм ³	6-18	1,2-17,3	8-15	2,5-50,0	1,5-15	7,0-42,0	0,7-19,0	0,7-24,0
Нікель	Мг/дм ³	5-11	0,1-0,3	9-14	9,6-23,0	3-14	0,2-3,0	0,6-2,5	0,4-45,0
Хром(VI)	Мг/дм ³	18-43	1,2-1,6	7-16	180-245	0,1	0,1	0,1	89-490
Цинк	Мг/дм ³	16-28	13,1-35,7	8-11	26-38	94-250	52-84	49-148	21-230
Залізо	Мг/дм ³	3-9	2,9-5,9	1,2-3,8	37-56	260-700	810-1200	150-460	4-35
ПАР	Мг/дм ³	0,4-1	-	0,3-0,8	3,3-5,1	1,3-7,2	1,8-5,2	1,4-6,1	2,3-6,3
Нафто-к-ти	Мг/дм ³	2-6	-	3-16	19-28	80-140	16-48	32-76	10-43
ХПК	ГО ₂ /дм ³	0,02-0,03	0,25-0,3	0,02-0,04	0,23-0,34	0,57-1,7	0,88-1,96	0,22-0,6	0,45-0,6
Хлориди	Г/дм ³	0,12-0,41	1,6-2,1	0,02-0,05	0,33-0,42	0,4-2,0	0,56-1,9	0,8-1,8	1,8-2,7
Сульфати	Г/дм ³	0,65-2,4	1,5-1,4	0,12-0,23	0,38-0,75	0,3-0,5	80-110	0,2-0,3	0,1-0,3
Мінер-ція	Г/дм ³	0,38-0,87	0,45-0,5	0,2-0,4	0,52-1,1	1,3-4,5	1,25-1,64	2,5-2,7	2,2-2,6
Свинець	Мг/дм ³	-	-	-	1-2	3-20	8-21	-	-



водах або вони не контролювались в зв'язку з дуже низькою концентрацією.

5. При переважній більшості залпови: дів стічних вод концентрації забруднюючих домішок в суміші стічних вод коливаються в широких межах, що потребує використання накопичувачів великих об'ємів для усереднення концентрацій компонентів. Наприклад, різниця між мінімальними та максимальними концентраціями важких металів в загальному стоку на старих підприємствах складала 2-3 рази, то на сучасних – коливається від 7 до 15 разів.

6. В значній мірі змінилась величина рН стічної води, яка може коливатись від сильнокислої до сильнолужної реакції. При цьому завдяки високим концентраціям важких металів, органічних сполук, розчинних солей значно збільшилась буферність стічних вод. Якщо раніше кислотність стічної води коливалась від 1,2 до 5,0 мг-екв/л, то на нині вона підвищилась до 25 -50 мг-екв/л і більше.

7. При багатокомпонентності та високій мінералізації стічних вод зріс ризик утворення комплексних або шкідливих іонів, кислих та основних солей металів з іншими забрудненнями. Наприклад, при наявності у стічній воді іонів амонію, залишків ціанідів, органічних та інших речовин можуть утворюватися нові розчинні сполуки, які не вилучаються традиційними методами на централізованих очисних спорудах.

8. Оскільки концентрації металів та інших компонентів у стічній воді поряд із зменшенням її об'єму досягають значних величин, то це призводить до утворення великої кількості осаду відносно об'єму очищеної води, підвищенню його вологості, збільшенню витрат хімічних реагентів, виникненню ускладнень при експлуатації існуючих очисних споруд.

9. В багатьох виробництвах почали застосовувати нові технології, що продукують стічні води, які поряд із традиційними забрудненнями у значній кількості вміщують також іони важких металів, зокрема при виробництві фібергласу, скла, пластмасових та порцелянових виробів, дикарбонових кислот та інше. Це значно ускладнює процеси вилучення металів із стічної води і потребує розробки нових



технологічних схем очищення таких стічних вод.

Таким чином, на сучасному етапі реконструкції та переоснащення промислових підприємств особливістю утворення металовмісних стічних вод порівняно з традиційними умовами формування є багатокомпонентність складу, для якої характерні високі концентрації іонів важких металів, наявність комплексуютьовачів, токсичних елементів, зростання мінералізації водної фази, значне збільшення вмісту органічних сполук, зокрема поверхнево-активних речовин, миючих засобів, нафтопродуктів та інших емульгованих компонентів, істотне підвищення ХПК стоків, широкий діапазон коливань концентрацій компонентів, рН, температури та інше. Фактично згладжується межа між мало- та сильнозабрудненими металовмісними стічними водами.

1.3. Екологічні та технологічні вимоги до очищених металовмісних стічних вод

Найбільш небезпечними для навколишнього середовища і людини є багатокомпонентні металовмісні стічні води, в яких є токсичні домішки 1 класу небезпеки, такі як ціаніди, шестивалентний хром, феноли, роданіди, органічні домішки, які під час обробки реагентами можуть утворювати дихлорметани та інші проміжні продукти, що мають канцерогенні властивості. Такі стічні води повинні попередньо знешкоджуватись і далі вилучатись із стічної води у вигляді нетоксичних продуктів. Більшість таких стічних вод має багатокомпонентний склад, невеликі об'єми (від 0,5 до 30 м³/добу), але високі концентрації забруднюючих компонентів, що утворюють комплексні сполуки, і скидаються на очисні споруди залпом із непроточних ванн, де проходить обробка виробів (табл. 1.5).

Сучасні вимоги до очищених металовмісних стічних вод досить різноманітні і залежать від об'єкту, куди скидаються ці води. Так для скиду у господарсько-побутову каналізацію населених пунктів допустимі концентрації домішок (ДК) у стічних водах підприємств, розробляються місцевими



Таблиця 1.5

Склад характерних багатокомпонентних стічних вод з
токсичними домішками

Найменування компоненту	Одиниця вимірю- вання	Вміст
БАТ “Київський завод “Радар”		
<i>Ціаністі стічні води</i>		
Ціаністий натрій $NaCN$	г/м ³	0,09 – 0,1
Ціанід міді (I) $CuCN$	г/м ³	3,3 – 3,6
Гідроксид натрію $NaOH$	г/м ³	3,4 – 3,7
K, Na подвійна сіль винної кислоти $KOOC(CHON)_2COONa$	г/м ³	0,35 – 0,38
Оксид цинку ZnO	г/м ³	20-22
<i>Хромвмісні стічні води</i>		
Сірчана кислота H_2SO_4	г/м ³	0,09 – 0,1
Хромовий ангідрид CrO_3	г/м ³	3,3 – 3,6
Азотна кислота HNO_3	г/м ³	3,4 – 3,7
Біхромат натрію $Na_2Cr_2O_7$	г/м ³	0,35 – 0,38
СПАР (аніонні, неіоногенні)	г/м ³	2,0-2,4
Феноли	г/м ³	0,14-0,16
Формальдегід	г/м ³	0,68-0,72
Хімічне споживання кисню (ХСК)	гО ₂ /м ³	430-500
Авіаремонтний завод (м. Барановичі, Білорусь)		
<i>Ціаністі стічні води</i>		
Ціаністий натрій $NaCN$	г/м ³	0,20 – 0,37
Ціанід міді (I) $CuCN$	г/м ³	0,50 – 0,80
Гідроксид натрію $NaOH$	г/м ³	8,0 – 10,8
K, Na подвійна сіль винної кислоти $KOOC(CHON)_2COONa$	г/м ³	0,70 – 0,86
Поверхнево-активні речовини	г/м ³	0,12-0,16
Металургійний комбінат (м. Кошице)		
<i>Фенолові стічні води</i>		
Фенолсульфонова кислота	г/л	17,8–1,6
Фенол	г/л	0,18–0,08
Олово (II)	г/л	6,9–2,3
Добавка ENZA–6	–	не визнача- ється
Хімічне споживання кисню (ХСК)	г О ₂ /л	21,6–14,8



комунальними організаціями (водоканалами) згідно Правил приймання стічних вод підприємств у комунальні та відомчі системи каналізації населених пунктів України (Наказ № 37 від 19.02.2002).

В тому випадку, якщо очищені стічні води скидаються безпосередньо у водоймища, то гранично допустимі скиди (ГДС) встановлюються місцевими органами в залежності від призначення водного об'єкту: господарсько-питного, комунально-побутового і рибогосподарського видів водокористування. Ці ГДС розраховуються згідно Інструкції про порядок розробки та затвердження гранично допустимих скидів речовин у водні об'єкти із зворотними водами (Наказ Міністерства охорони навколишнього природного середовища України від 15 грудня 1994 р. N 116).

Всі домішки, які лімітуються в очищених багатокомпонентних металовмісних стічних водах, можна умовно поділити на три основні групи: іони важких металів, аніони сильних кислот (сульфати, хлориди, нітрати, тощо), органічні речовини, що обумовлюють ХПК. Так, для скиду у господарсько-побутову каналізацію (табл. 1.6) ці вимоги можуть значно розрізнятися в залежності від регіону. В той же час, характерним для країн СНД, у тому числі України, є досить жорсткі ліміти по концентраціях іонів важких металів, аніонів та інших домішок, які у ряді випадків значно менші норм для питної води, а також подібних вимог в західних країнах. Наприклад, якщо по більшості іонів важких металів в Україні встановлені норми для скиду в середньому в межах 0,1-0,05 мг/л, то в західних країнах Європи в середньому в межах 0,5-2,0 мг/л, тобто в 5-10 разів більше. Ці вимоги у ряді випадків відповідають рівню вимог по важких металах та інших забруднюючих домішках безпосередньо у водоймищах різного призначення або навіть менше них (табл. 1.7). В той же час, вимоги по ХПК для скиду у каналізацію бувають нижчі, ніж для скиду безпосередньо у водоймища [4].

В системах оборотного використання головними є вимоги по аніонах та ХПК, які встановлені на рівні скиду у каналізацію. Однак по вмісту важких металів ліміти



Таблиця 1.6

Вимоги до очищених металовмісних стічних вод по деяких компонентах при скиді у господарсько-побутову каналізацію

Компонент	Од. ви- міру	Україна, Харків	Україна, Запоріж- жя	Украї- на, Київ	Росія, С.- Петер- бург	Словаччина, ZZSR № 242	Чехія, ZCR № 58	Польща, ZRM. р.501
рН	Од.	4,5-9,0	6,5-9,0	6,5-9,0	6,5-9,0	6,5-9,5	6,5-9,5	6,0-9,0
Зав.речов.	Мг/л	500	100	300	300	25	25	500
ХПК	МгО/л	2,5БПК _{пов}	525	500	-	250	250	-
Алюміній	Мг/л	-	0,5	2,72	0,2	2,0	2,0	3,0
Кадмій	Мг/л	0,04	0,05	-	0,003	0,25	0,25	0,4
N-NH ₄	Мг/л	2,0	5,0	20	18	25	50	-
Фосфати	Мг/л	3,5	3,7	8,0	2,0	2,5	2,0	-
Ціанідн _{т-токс}	Мг/л	0,57	0,05	0,5	-	0,1	0,1	0,5
Хром(III)	Мг/л	0,014	0,005	2,2	0,5	0,4	0,4	1,5
Хром(VI)	Мг/л	Відсутній	0,001	0,1	0,1	0,1	0,1	0,5
Мідь	Мг/л	0,004	0,001	0,3	0,02	0,5	0,5	2,0
Нікель	Мг/л	0,03	0,01	0,6	0,04	0,5	0,5	1,5
Свинець	Мг/л	0,67	0,1	0,1	0,3	0,25	0,5	1,0
Цинк	Мг/л	0,07	0,01	0,9	0,07	1,0	1,0	5,0
Залізо	Мг/л	4,8	0,1	2,0	1,1	4,0-10,0	8,0	-
Нафто-ти	Мг/л	1,1	1,5	4,5	0,7	5,0	5,0	10,0
Сульфати	Мг/л	70	560	380	500	Н/ліміт	Н/ліміт	500
Хлориди	Мг/л	890	470	240	1000	Н/ліміт	Н/ліміт	Н/ліміт.
СПАВ	Мг/л	0,2	1,0	20,0	1,0	-	-	15,0



Таблиця 1.7

Гранично-допустимі концентрації (ГДК) забруднень для водних
об'єктів

№	Назва показника	У воді, у системи біологічного очищення	Водойми господарсько-питного призначення	Водойми рибогосподарського призначення
1	pH	6,5-9,0	6,5-8,5	6,5-
2	Сухий залишок, мг/дм ³	-	1000	8,5
3	Завислі речовини, мг/дм ³	до 500	C _в +0,25 ¹⁾	-
4	БПК, мгО ₂ /дм ³	до 350	C _в +0,75 ²⁾	C _в +0,25 ³⁾
5	ХПК, мгО ₂ /дм ³	2,5БСК ₅	3,0 ¹⁾ ; 6,0 ²⁾	C _в +0,75 ⁴⁾
6	Нафтопр-ти, мг/дм ³	10	15,0 ¹⁾ 30,0 ²⁾	3,0*
7	ПАР мг/дм ³	20	0,3	0,05
8	Сульфати, мг/дм ³	500 ⁵⁾	1,0	-
9	Хлориди, мг/дм ³	350 ⁵⁾	500 ⁵⁾	100 ⁵⁾
10	Нітрати, мг/дм ³	45	350 ⁵⁾	300 ⁵⁾
11	Нітрати, мг/дм ³	45	45	40
12	Фосфати, мг/дм ³	10,0	3,5	-
13	Амон. азот, мг/дм ³	30	2,0	0,5
13	ІВМ, мг/дм ³			
	залізо	2,5	0,3	0,05
	мідь	0,5	0,1	0,005
	нікель	0,5	0,1	0,01
	цинк	1,0	1,0	0,01
	хром (3 ⁺)	2,5	0,5	-
	хром (6 ⁺)	0,1	0,05	0,001
	кадмій	0,01	0,001	0,005
	олово	10,0	-	1,25
	свинець	0,1	0,03	0,1
14	Алюміній, мг/дм ³	5,0	0,5	0,04

Примітки: 1) Для господарсько-питного водопостачання і харчових підприємств; 2) Для купання, спорту, і відпочинку населення, а також водойми в межах населених пунктів; 3) Водні об'єкти для збереження та відтворення цінних видів риб, які мають високу чутливість до кисню; 4) Для інших рибогосподарських потреб; 5) Нормативи речовин зростають відповідно до їх вмісту в воді місцевого водопроводу; 6) C_в - концентрація у воді водного об'єкту



менш низькі, ніж для скиду у водоймища або каналізацію (табл. 1.8).

У випадку застосування систем багаторазового використання стічних вод (у локальних циклах) вміст інгредієнту допускається ще вищий, ніж зазначений у таблиці 1.8. Зокрема, у промивних ваннах гальванічних цехів та виробництв друкованих плат допускається вміст однойменних із стічними водами іонів олова, цинку, свинцю, міді, хрому(VI) до 10 мг/дм^3 , кадмію до 15 мг/дм^3 , нікелю до $10\text{-}20 \text{ мг/дм}^3$ [5].

Таким чином при скиді очищених багатокомпонентних металовмісних стічних вод у водоймища, в першу чергу, повинна бути забезпечена висока ступінь очищення по іонам важких металів, аніонам сильних кислот і органічним продуктам (ХПК); при скиді у каналізацію – по іонам важких металів і аніонам сильних кислот, при подачі води на повторне користування – по аніонам сильних кислот і ХПК. Однак навіть при наявності на підприємствах систем оборотного або повторного використання очищених стічних вод очисні споруди є ключовим елементом системи водопостачання підприємства, оскільки повинні забезпечити високий ступінь очищення не тільки оборотної води, а також продувочних або скидних вод як по іонам важких металів, так і аніонам сильних кислот та органічним речовинам.

1.4. Класифікація процесів очищення

Оскільки сучасні металовмісні стічні води є багатокомпонентними, то вони вміщують домішки, які мають різну природу, дисперсний і фазовий стан та притаманні тільки їм індивідуальні структурно-механічні, фізичні, хімічні і біологічні властивості. При цьому в залежності від джерела утворення стічних вод в них переважають ті чи інші забруднення, що надають стокам унікальні властивості. Тому на кожному промисловому підприємстві утворюються стічні води з індивідуальними якісними і кількісними показниками забруднень. Разом з тим, незважаючи на необхідність індивідуального підходу до кожного виду виробничих стічних



Таблиця 1.8

Вимоги деяких споживачів до якості оборотної води [6-10]

№ п/п	Назва показника	Гальванічні виробництва		Охолод- жувальні оборотні системи	Цемен- тна	Нафто- хімічн	Хіміч- на	Папе- рова	Збагач. корис. копа- лин
		1 катег.	2 катег.						
1	pH	5,0-9,0	6,0-9,0	5-8,5	6,5-8,5	6-9	6,2-8,3	6-10	6,5-8,5
2	Сухий залишок, г/дм ³	1,0	0,4	0,5-2,0	0,6	1,0	1,0	-	0,8-2,0
3	Жорсткість загальна, мг-екв/дм ³	7,0	6,0	2,6-7,0	-	7,0	5,0	-	5-7
4	Завислі речовини, мг/дм ³	-	-	-	-	-	5	-	-
5	БСК, мгО ₂ /дм ³	2,0	1,5	50	-	10	-	-	25-50
6	ХСК, мгО ₂ /дм ³	-	-	5,0-20,0	-	-	-	-	5-30
7	Нафтоп-ти, мг/дм ³	150	50	75-200	-	-	-	-	100
8	Сумарні ПАР, мг/дм ³	0,5	0,3	0,3-20,0	-	-	-	-	25-50
9	Сульфати, мг/дм ³	5,0	1,0	200-500	-	-	-	-	-
10	Хлориди, мг/дм ³	500	50	350-500	250	-	100	-	250-
11	Нітрати, мг/дм ³	350	35	-	250	300	500	200	600
12	Фосфати, мг/дм ³	45	15	4,0	35	-	50	50	150-
13	ІВМ, мг/дм ³	30	3,5	-	-	-	-	-	350
	залізо	-	-	-	-	-	-	-	-
	мідь	0,3	0,1	0,5	0,5	1,0	0,1	0,1	-
	нікель	1,0	0,3	-	-	-	-	-	-
	цинк	5,0	1,0	-	-	-	-	-	1,0-4,0
	хром (3 ⁺)	5,0	0,5	-	-	-	-	-	-



вод, можна виділити кілька загальних груп забруднюючих речовин, які, маючи свої відмінні риси, володіють також деякими важливими з погляду водоочищення однаковими властивостями.

В основу узагальненої характеристики забруднень виробничих стічних вод може бути покладена класифікація домішок води по їх фазово-дисперсному стану. Одна з перших таких класифікацій, у якій домішки розділені на три групи, була запропонована Р. Фрейером стосовно природних вод. Надалі академік НАН України Л.А. Кульський [11] розробив нову класифікацію, у якій було виділено чотири групи домішок в залежності від їхнього фазово-дисперсного стану у природній воді. Особливістю цієї класифікації є те, що вона відображає не тільки індивідуальні властивості окремих домішок, а також властивості системи в цілому, характеризуючи взаємодію компонентів з водною системою.

Однак обидві класифікації не повною мірою враховують особливості складу виробничих стічних вод, які у порівнянні з природними і побутовими стічними водами характеризуються великою розмаїтістю домішок. Ці особливості були враховані в адаптованій до виробничих стічних вод модифікованій класифікації домішок по їх фазово-дисперсному стані. Не претендуючи на повне узагальнення всього різноманіття виробничих стічних вод, у даній класифікації проте враховані основні складові цих стоків, їхній фазово-дисперсний стан і стан проміжних продуктів перетворення домішок.

Класифікація дає можливість обґрунтовано вибирати засоби ефективного впливу на систему з метою зміни у заданому напрямку фізико-хімічних властивостей її окремих компонентів, що дозволяє при розробці технологічних схем очищення стоків абстрагуватися від конкретного виду забруднюючих речовин, відносячи їх до однієї з чотирьох груп і застосовуючи ті процеси водоочищення, що найбільш ефективні для даної групи домішок. Це дозволяє ефективно вирішувати питання вибору методів вилучення як металів, так і інших забруднень із стічної води, оскільки більшість технологічних процесів очищення води пов'язана в першу чергу з



перетвореннями домішок води у форму, найбільш придатну для їх вилучення.

Забруднення, що знаходяться в багатоконпонентних металовмісних стічних водах, можна віднести до гетерогенної та гомогенної систем, кожна з яких у свою чергу ділиться на дві групи (табл. 1.9).

Таблиця 1.9

Характеристика домішок багатоконпонентних металовмісних стічних вод по їх фазово-дисперсному стану

Грубо-дисперсні домішки	Високодисперсні, колоїдні та високомолекулярні домішки	Молекулярні домішки	Іонні домішки	
			прості	комплексні
Гетерогенна система		Гомогенна система		
1 група (10 ⁻² -10 ⁻⁴) см	2 група (10 ⁻⁵ -10 ⁻⁶) см	3 група (10 ⁻⁶ -10 ⁻⁷) см	4 група (10 ⁻⁷ -10 ⁻⁸) см	
1.Неемульговані органічні речовини 2.Бульбашки газів 3.Гідроксиди металів 4.Механічні тверді частинки 5.Продукти процесу коагуляції та флокуляції	1.Органічні високомолекулярні сполуки 2.Високодисперсні метали, сульфідні, оксиди, фосфати, карбонати 3.Емульговані масла, жири, нафтопродукти 4.Проміжні продукти процесу кристалізації	1.Органічні низькомолекулярні сполуки 2.Розчинені гази 3.Проміжні продукти процесу моляризації	1.Кислоти 2.Луги 3.Солі	1.Ціанідні 2.Аміакатні 3.Фторидні 4.Борфторидні 4.Трилонатні 5.Етилендіамінові 6.Пірофосфатні



Гетерогенні системи обумовлені наявністю домішок, які утворюють границю розподілу з водною фазою. До головних домішок першої групи можна віднести скоагульовані гідроксиди металів, неемульговані органічні рідини, механічні тверді частинки, що не утворюють з водною фазою стабільних комплексів і швидко осаджуються під дією гравітаційних сил або спливають на поверхню води. Системи, утворені домішками першої групи, є кінетично несталими і фактично кінцевим продуктом дисперсних перетворень.

Основними домішками другої групи є високодисперсні сульфіді, оксиди, фосфати, карбонати, нескоагульовані гідроксиди металів, емульговані масла, жири, нафтопродукти. Ці домішки відносяться до гідрофобних або гідрофільних колоїдно-дисперсних систем з сильно розвиненою міжфазовою границею. Особливість домішок другої групи – це здатність утворювати з водою порівняно стабільні системи. При порушенні стабільності такі системи досить швидко коагулюють і переходять у домішки першої групи. В другу групу включені також високодисперсні домішки, що мають розміри більше крупності колоїдних часток, але не володіють достатньою силою ваги для самостійного відділення від води.

Особливі властивості мають органічні високомолекулярні сполуки, наприклад поверхнево-активні речовини (ПАР), що представляють собою однофазні, термодинамічно стійкі зворотні системи, макромолекули яких по своїх розмірах наближуються до колоїдних частинок. Такі сполуки знаходяться як би на грані переходу у самостійну фазу і у більшості випадків мають властивості колоїдно-дисперсних систем. Особливість ПАР полягає в тому, що вони до критичної концентрації міцелоутворення знаходяться у воді в розчиненому виді і поведуться подібно іншим органічним сполукам. Разом з тим розміри утворених при значних концентраціях ПАР міцел можна порівняти з розмірами колоїдних часток, що дає можливість віднести їх до другої групи домішок. Крім того, у воді міцели ПАР можуть утворювати «псевдофазу», тобто гетерогенну систему, що також дозволяє віднести їх до нерозчинних домішок.



Гомогенні системи представляють собою істинні (молекулярні та іонні) розчини різних речовин, які не утворюють границю розподілу з водною фазою. Ці системи є термодинамічно стабільними і можуть існувати без зміни досить значний час. До третьої групи забруднень цих систем відносяться головним чином органічні низькомолекулярні сполуки такі, як феноли, альдегіди, спирти, кетони, органічні кислоти та ін. Такі домішки мало дисоціюють у воді і утворюють у воді розчини неелектролітів.

Найбільш поширеними домішками багатокомпонентних металовмісних стічних вод є домішки четвертої групи, до яких відносять кислоти, луги, солі, що утворюють з водою розчини електролітів. Ці домішки у більшості випадків знаходяться у воді у вигляді гідратованих іонів. Особливістю таких домішок є те, що вони можуть бути у вигляді простих або комплексних іонів. Якщо прості іонні домішки (катіони важких металів, сульфати, хлориди, карбонати) легко переходять у інший дисперсний стан при зміні параметрів водної фази, то комплексні іони (сполуки катіонів важких металів з киснем, аміаком, трилоном, фториди, ціаніди та ін.) потребують більш глибокого впливу і регулювання властивостями стічної води з метою їх руйнування і переведу у прості іони.

Процеси очищення можна віднести до двох головних груп: процеси перетворення домішок і процеси розподілу домішок [12], кожен з яких доцільно поділити на дві групи процесів (табл. 1.10). Перша група включає процеси для зміни фазово-дисперсного стану домішок і процеси для знешкодження домішок; друга група - процеси для розподілу фаз і процеси для концентрування домішок.

У таблиці 1.10 наведена область використання кожної групи для вилучення домішок різного фазово-дисперсного стану. Процеси для розподілу фаз дозволяють вилучати з води забруднюючі домішки, які знаходяться у водній фазі у іншому фазовому стані, ніж рідина, без попередньої безреагентної чи реагентної зміни фазово-дисперсного стану забруднень. Так, грубодисперсні домішки 1 групи можуть бути вилучені з води відстоюванням, флотацією, освітленням у шарі завислого осаду,



Таблиця 1.10

Процеси, що використовуються у технологічних схемах
очищення металовмісних стічних вод

Назва та фазово-дисперсний стан домішок	Назва процесів			
	Перетворення домішок		Розподіл домішок	
	Зміна фазово-дисперсного стану	Знешкодження	Розподіл фаз	Концентрування
Грубодисперсні домішки 1 групи (10^{-2} - 10^{-4})см			відстоювання, флотація, фільтрування, прояснення у шарі завислого осаду, центрифугування, адгезія	
Високодисперсні, колоїдні та високомолекулярні домішки 2 групи (10^{-5} - 10^{-6})см	коагуляція, флокуляція	підкислення, підлужування, окиснення, відновлення	мікрофільтрація, ультрафільтрація, сорбція на макропористих матеріалах, пінне фракціонування, електрофорез	
Молекулярні домішки 3 групи (10^{-6} - 10^{-7})см	асоціація молекул	Підкислення, підлужування, окиснення, відновлення	аерація, евапорація, екстракція, сорбція на мезо- та мікропористих матеріалах	зворотний осмос
Іонні домішки 4 групи (10^{-7} - 10^{-8})см	Підкислення, підлужування, окиснення, відновлення, введення осаджувачів, співосадження	підкислення, підлужування, окиснення, відновлення, введення осаджувачів, співосадження, ефект-рохімічна деструкція	випаровування, електроліз	зворотний осмос, іонний обмін, електродіаліз



центрифугуванням, фільтруванням; бульбашки газів - аерацією; неемульговані органічні домішки – флотацією, відстоюванням. Для домішок 2 групи найбільш ефективними є мікро- та ультрафільтрація, сорбція на макропористих матеріалах, пінне фракціонування. Домішки молекулярної степені дисперсності 3 групи досить повно вилучаються з води аерацією, евапорацією, екстракцією, сорбцією на мезо- та мікропористих матеріалах. Для виведення домішок 4 групи використовують випаровування, та електрохімічне осадження.

Потрібно відмітити, що процеси розподілу фаз забезпечують очищення за рахунок зосередження домішок, що знаходяться у іншому фазовому стані і розсіяні у всій кількості води, у малому об'ємі. Ці домішки зосереджуються у вигляді структури, яка має інший фазовий стан, ніж стічна вода (осад, шлам, плівка), яку треба виводити із очисних споруд.

Якщо вилучення домішок протікає на якомусь матеріалі (фільтруючому завантаженні, мембрані, адсорбенті), то потрібно періодична регенерація чи заміна матеріалу для відновлення його очищувальної здатності, в результаті чого також отримується малий об'єм стічної води з великою концентрацією нерозчинених у воді забруднюючих домішок. У більшості випадків така концентрація домішок є кінцевою операцією очищення, якщо не передбачається регенерація, або утилізація отриманої структури домішок.

Процеси для зміни фазово-дисперсного стану фактично є підготовчими перед процесами для розподілу фаз. Зміна фазово-дисперсного стану забруднюючих компонентів дозволяє значно інтенсифікувати процеси очищення для домішок 2-4 груп і таким чином застосувати для їх вилучення процеси першого класу. Так переведення дисперсності домішок 2 групи до 1 групи проводиться за рахунок введення різних коагулянтів і флокулянтів або з використанням безреагентних процесів. При коагуляції одночасно протікає сорбція, співосадження домішок 3 групи і в деякій мірі 4 групи. Для переведення у більш низьку групу дисперсності домішок 3 і особливо 4 групи широко використовуються процеси підкислення, підлужування, окиснення, відновлення, тобто процеси регулювання активної



реакції (рН) та окисно-відновного потенціалу (Eh) середовища. Наприклад, для переведення іонів важких металів у нерозчинену форму в стічну воду окремо вводять луги, кислоти або одночасно з іншими реагентами (карбонатами, фосфатами, сульфідом). Наявність у воді кисневих комплексів іонів металу потребує їх руйнування, яке проводиться шляхом уведення окислювачів чи відновників з одночасним регулюванням при необхідності рН середовища. Так, при знаходженні у воді іонів шестивалентного хрому вимагається його відновлення у тривалентний. Наявність іонів двовалентного заліза, марганцю потребує для повного осадження цих металів, навпаки, окиснення у залізо(III) та марганець (IV).

Процеси для концентрування домішок води дозволяють концентрувати забруднення, що не знаходяться у іншому фазовому стані у водній фазі, в малій кількості стічної води. Тобто перейти від великих об'ємів стічної води з малою концентрацією забруднень до малих об'ємів стічної води з великою концентрацією забруднень, отримуючи таким чином концентровані розчини домішок. Процеси для концентрування домішок застосовують в основному у двох випадках. В першу чергу це тоді, коли у воді знаходяться компоненти, які можуть бути утилізовані або повторно використані у виробництві, наприклад іони цінних та благородних металів, деякі органічні речовини, кислоти, луги, розчини солей. У другому випадку, якщо потрібно доочистити стічну воду від залишкових концентрацій забруднюючих домішок або вилучити з води компоненти, які неможливо перевести у інший фазово-дисперсний стан, наприклад аніони сильних солей: сульфати, хлориди, нітрати та ін. Для домішок 2 групи це процес діалізу, для домішок 3, 4 груп – процеси зворотного осмосу, іонного обміну, електродіалізу. Необхідно відмітити, якщо у першому випадку продуктом концентрування є чиста вода та корисний продукт, то у другому випадку – чиста вода і концентрат, який потрібно додатково знешкоджувати або очищати з використанням спеціальних технологій. На відміну від процесів розподілу фаз отримання концентрованих розчинів при концентруванні домішок є проміжним етапом перед переводом



забруднень у інший дисперсний стан для одержання нерозчиненої у воді структури, якщо технологією не передбачена утилізація цих розчинів.

Процеси для знешкодження домішок використовують тоді, коли потрібно перевести їх у більш прості нетоксичні сполуки або у форму, найбільш придатну для подальшого вилучення. Для цього також широко використовуються процеси регулювання активної реакції (pH) та окисно-відновного потенціалу (Eh) водного середовища. Як вказувалось вище, фактично процеси для знешкодження домішок є попередньою підготовкою до процесів для зміни фазово-дисперсного стану домішок. Для знешкодження домішок, в першу чергу, застосовується уведення окислювачів чи відновників з допоміжним, або без нього регулюванням pH. Наприклад, при обробці ціаністих стічних вод застосування окислювачів дозволяє перевести високотоксичні прості ціаніди (ціанистий натрій, калій) у малотоксичні ціанати або безпечні бікарбонати та газоподібний азот. Процеси для знешкодження домішок можуть застосовуватись як індивідуально, так і як попередній процес перед подальшою очисткою води. При окисненні фенолів це може бути закінчений технологічний процес, а при обробці металоціаністих стічних вод, як попередній процес перед вилученням металу. При обробці стічної води, яка містить комплексні іони токсичного шестивалентного хрому, відновлення його у кислому середовищі дозволяє отримати значно менш токсичні іони тривалентного хрому, які потім можна легко вилучити з води за рахунок підлужування. У свою чергу, при необхідності повного осадження іонів заліза, які знаходяться у двовалентному стані, потрібно їх окиснення у залізо(III). При знаходженні у воді комплексів металів з іншими елементами (аміачні, фторидні) єдиною можливістю вилучення металів із стічної води може бути підкислення для руйнування комплексів з наступним уведенням осаджуючого реагенту, наприклад сульфід натрію.

В цілому, процеси, що відносяться до 2-4 класів, при очищенні загального стоку самостійно практично не використовуються у зв'язку з його багатокомпонентністю. Тому



для очищення стічних вод застосовують комбінації цих процесів, які здійснюються в деякій технологічній послідовності в залежності від складу стічних вод та концентрацій забруднюючих домішок. В цьому випадку при очищенні багатокомпонентних металовмісних стічних вод основними є такі процеси: для домішок 3 і 4 груп – це процеси зміни фазово-дисперсного стану домішок води, концентрування і знешкодження їх за рахунок підлужування, підкислення, відновлення і окиснення, тобто процесів регулювання активної реакції (рН) та окисно-відновного потенціалу (Eh) водного середовища; для домішок 2 групи – процеси зміни фазово-дисперсного стану домішок води за рахунок коагуляції та флокуляції, для домішок 1 групи – процеси розподіл фаз, головним чином за рахунок відстоювання, флотації, освітлення у шарі завислого осаду та фільтрування.

Окремо процеси для концентрування домішок води при очищенні загального стоку використовуються у виняткових випадках, в першу чергу як фінішний етап обробки води, коли потрібно вилучити з попередньо очищеної води катіони та аніони сильних електролітів або глибоко доочистити воду від окремих компонентів, наприклад іонів важких металів перед скидом у водоймище чи у системах оборотного водопостачання підприємств. В цьому випадку найбільш широко використовуються такі процеси концентрування домішок, як електродіаліз та іонний обмін. Винятковість використання процесів для концентрування домішок води при очищенні загального стоку пов'язана із значними експлуатаційними витратами, потребою у великих площах, складністю у експлуатації, необхідністю висококваліфікованого експлуатаційного персоналу. Але головним недоліком є те, що в результаті використання процесів для концентрування домішок утворюються концентрати, які потребують окремого очищення, оскільки їх скид у загальний сток призводить до накопичення вилучених домішок у вихідній стічній воді і повторній подачі на споруди фінішної доочистки.

Індивідуально процеси для концентрування домішок використовують тільки для локального очищення стічних вод,



якщо в них знаходяться близькі по фазово-дисперсному стану домішки (табл. 1.11).

Таблиця 1.11

Процеси для локального очищення металовмісних стічних вод

Назва процесу	Основні параметри процесу	Переваги процесу	Недоліки процесу
Ультрафільтрація	1.Тиск: 0,2-0,5 МПа 2.Швидкість потоку: 0,1-1,0 м/год	1.Повернення води у виробництво 2.Відсутність реагентного господарства 3.Можливість повної автоматизації процесу	1.Необхідність очищення концентратів, що утворюються при очищенні 2.Необхідність періодичної регенерації та заміни мембран
Іонний обмін	1.Обмінна ємкість: 5-50 кг/м ³ 2.Швидкість фільтрування 2-15 м/год	1.Повернення води у виробництво 2.Можливість повернення розчинів металів, їх утилізація і регенерація 3.Можливість повної автоматизації процесу	1.Вимагається реагентне господарство 2.Складність операцій регенерації смол 3.Можливе отруєння смол 4.Вимагається поповнення смол по мірі зношення 5.Необхідність очищення відмивочних вод і концентратів
Електрохімічне осадження металів	Щільність току: більше 500 А/м ²	1.Утилізація цінних та благородних металів 2.Відсутність реагентного господарства 3.Можливість повної автоматизації процесу	1.Високі енерговитрати, які підвищуються із зниженням концентрації домішок 2.Неможливість очищення малоконцентрованих стічних вод 3.Необхідність очищення залишкових розчинів



продовження табл. 1.11

Електро-діаліз	1.Тиск розчину: 2-4 МПа 2.Напруга струму:200-800 В	1.Утилізація розчинів 2.Відсутність реагентного господарства 3.Можливість повної автоматизації процесу	1.Можливе отруєння мембран 2.Необхідність періодичної промивки мембран 2.Необхідність очищення залишкових концентратів
Зворотний осмос	1.Тиск: 2,5-8,0 МПа 2.Швидкість потоку: 0,01-0,5 м/добу	1.Повернення води у виробництво 2.Можливість утилізації і регенерації металів 3.Можливість повної автоматизації процесу	1.Необхідність періодичної регенерації та заміни мембран 2.Високі енерговитрати 3.Необхідність очищення регенераційних розчинів і залишкових концентратів

До таких процесів відносяться іонний обмін, зворотний осмос, електродіаліз. У ряді випадків можуть використовуватись процеси для розподілу фаз, такі як ультрафільтрація, електрохімічне осадження металів. У виняткових випадках рекомендується випаровування [12; 13].

Перевага локального очищення полягає у можливості утилізації та регенерації цінних компонентів та розчинів. В той же час, як згадувалось вище, вони набувають все менше розповсюдження у зв'язку з високою вартістю, енергоємністю та складністю в експлуатації.

Використання локального очищення повинно мати техніко-економічне обґрунтування. Як показують розрахунки та практичний досвід, він найбільш вигідний тоді, коли є можливість виділення із загального стоку локальних потоків з цінними та благородними домішками або з особливо токсичними забрудненнями, які не підлягають очищенню на централізованих очисних спорудах.

В будь-якому випадку наявність локального очищення не виключає централізованих очисних споруд у зв'язку



необхідністю очищення залишкових продуктів та регенераційних розчинів, які утворюються на усіх без винятку локальних очисних установках.

Практичний досвід свідчить, що при очищенні металовмісних стічних вод у централізованих системах для процесів розподілу фаз найбільш широко використовують відстоювання, флотацію, прояснення у шарі завислого осаду, фільтрування; для процесів зміни фазово-дисперсного стану домішок води – коагулювання, флокуляцію, а також регулювання активної реакції (рН) та окисно-відновного потенціалу (Eh) середовища; для процесів знешкодження домішок води – регулювання активної реакції (рН) та окисно-відновного потенціалу (Eh) середовища. Процеси для концентрування домішок води найчастіше застосовують у локальних системах очищення, або як виняток, для фінішного доочищення води у централізованих системах.

Вибір технології очищення металовмісної стічної води може починатись із застосування будь-якої групи процесів, але обов'язковим є перехід від нижчої до більш вищої групи процесів (рис. 1.1).

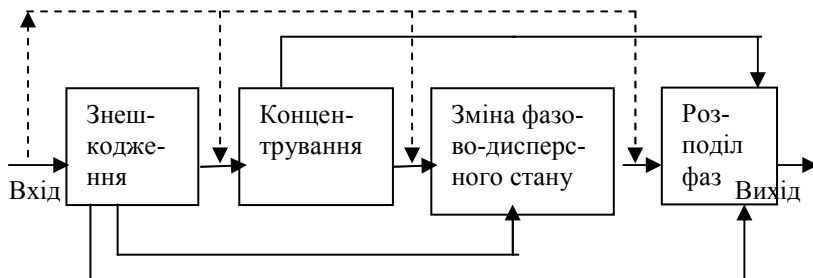


Рис. 1.1. Послідовність вибору процесів для очистки стічних вод

У загальному вигляді вибір процесів для очищення стічної води від забруднюючих компонентів однієї групи повинен починатись з використання процесів для концентрування домішок води, особливо у тому випадку, якщо



такі домішки можуть бути повторно використані у основному виробництві або утилізовані.

Після цього проводиться перехід до процесів знешкодження і далі до перевodu домішок у інший фазово-дисперсний стан та розподіл фаз. При необхідності можна починати з процесів знешкодження або після концентрування можливо зразу перейти до процесів розподілу фаз. При цьому потрібно відмітити, що у більшості випадків для процесів розподілу фаз обов'язковими є попередні процеси для зміни фазово-дисперсного стану домішок, а для процесів знешкодження та зміни фазово-дисперсного стану домішок води обов'язковими можуть бути попередні процеси для концентрування домішок води.

1.5. Класифікація очисних споруд

Аналіз роботи більше 100 діючих очисних споруд підприємств металургії, машинобудування, електронної, електротехнічної та інших галузей промисловості в Україні, Росії, Білорусі, Словаччині, Чехії, Польщі, Німеччині, а також біля 50 проектів на будівництво і реконструкцію водоочисних станцій та літературних даних [1; 2; 14-18] дало підставу поділення технологічних схем очищення металовмісних стічних вод на п'ять рівнів. В основу класифікації технологічних схем покладена наявність основних споруд для процесів зміни фазово-дисперсного стану і знешкодження домішок, вилучення забруднень різного ступеня дисперсності, а також локальних установок для очищення відпрацьованих технологічних розчинів і електролітів (ВТРіЕ) та окремих промивних вод, що вміщують особливо токсичні домішки.

До першого рівня віднесені технологічні схеми (рис. 1.2), які включають тільки споруди для знешкодження домішок 4 групи дисперсності шляхом нейтралізації металовмісних стічних вод і концентратів з частковою зміною фазово-дисперсного стану домішок без відділення утвореної твердої фази (тобто без використання споруд для розподілу фаз) і наступним скидом нейтралізованих стоків у виробничу або



міську (селищну) систему каналізації. При цьому можуть передбачатися локальні споруди для попереднього знешкодження токсичних домішок (наприклад, шестивалентного хрому та ціаніду), що знаходяться в окремих потоках стічних вод за допомогою окисників або відновників з додатковим регулюванням рН середовища. Нейтралізація стічних вод може проводитись шляхом фільтрування води через підземні ємкості, завантажені доломітом (доломітові ями), або додавання вапна (кислоти) в накопичувачі, що працюють періодично. Такі технологічні схеми є найпростішими і на даний час зустрічаються досить мало, оскільки в них не передбачається вилучення малорозчинних сполук важких металів.

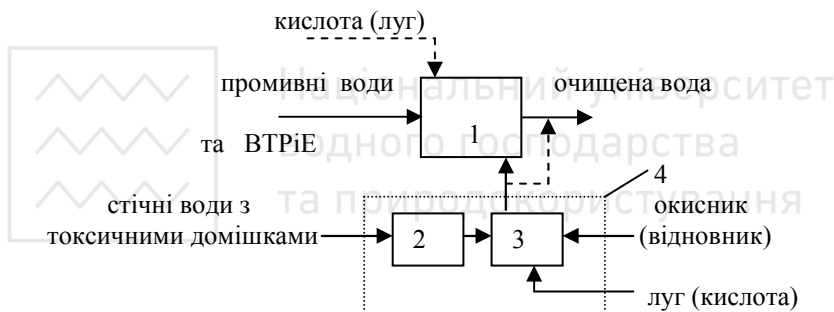


Рис. 1.2. Технологічна схема очисних споруд першого рівня:

1 – реактор-нейтралізатор; 2 – накопичувач; 3 – реактор; 4 – блок споруд для знешкодження токсичних домішок

Технологічні схеми другого рівня (рис. 1.3) передбачають споруди для зміни фазово-дисперсного стану домішок 2-4 групи переводом їх в домішки 1 групи шляхом регулювання рН металовмісних стічних вод уведенням лугу або кислоти, знешкодження при необхідності токсичних домішок та попереднього відділення твердої фази (домішок 1 групи) від води. Промивні води та відпрацьовані технологічні розчини і електроліти (ВТРіЕ) надходять на очисні споруди по єдиній мережі без розподілу потоків. В більшості випадків для попереднього відділення твердої фази використовують



відстоювання, рідше флотацію. Якщо стічні води з токсичними домішками є єдиним стоком, який надходить на очисні споруди, то вони після знешкодження направляються на подальшу обробку згідно основній технологічній схемі. Ці схеми дозволяють вилучити основну кількість іонів важких металів, однак не в змозі забезпечити потрібний ступінь вилучення важких металів згідно встановлених нормативів. В більшості випадків вони функціонують незадовільно, оскільки спостерігається значний винос мілких частинок малорозчинних сполук важких металів з споруд для попереднього розподілу фаз.

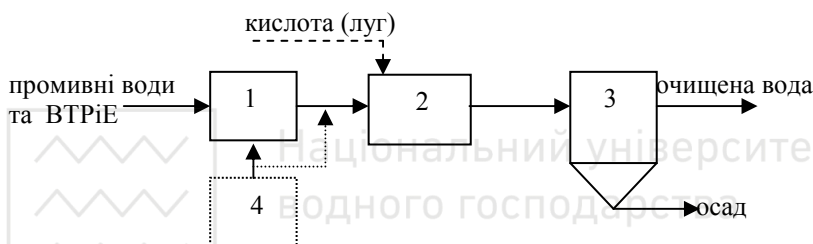


Рис.1.3. Схема очисних споруд другого рівня: 1 – накопичувач; 2 – змішувач; 3 – розподільувач фаз (відстійник); 4 – блок споруд для знешкодження токсичних домішок

До третього рівня (рис. 1.4) віднесені технологічні схеми, які передбачають роздільне відведення промивних вод та ВТРіЕ. Останні з накопичувачів рівномірно дозуються в усереднювач промивних вод. Обробка стоку проводиться згідно технологічних схем другого рівня з попереднім та кінцевим відділенням твердої фази (домішок 1 групи) від води. Для кінцевого відділення твердої фази від води широко використовується фільтрування, що дозволяє досягнути високого ступеня очищення води від малорозчинних сполук металів. В той же час, ці схеми незадовільно працюють при знаходженні у вихідній стічній воді іонів важких металів з різними рН гідратуутворення, при наявності маслопродуктів, ПАР та інших органічних домішок, а також при необхідності глибокого вилучення ІВМ.



В технологічних схемах четвертого рівня (рис. 1.5), крім очищення промивних вод згідно схем третього рівня, передбачаються споруди для окремої переробки ВТРіЕ на спеціальних локальних спорудах з виділенням із них цінних та благородних металів (концентруванням домішок 4 групи шляхом електролізу, іонним обміном, електродіалізом). Залишки відпрацьованих розчинів після вилучення із них металів скидаються в загальний потік промивних вод. При можливості проводиться також регенерація розчинів електролітів. Ці схеми мають, здебільшого, такі ж недоліки, як і схеми третього рівня. Однак вони дозволяють дещо поліпшити функціонування очисних споруд внаслідок окремої обробки ВТРіЕ, яка знижує навантаження по забруднюючих домішках на основну технологічну схему.

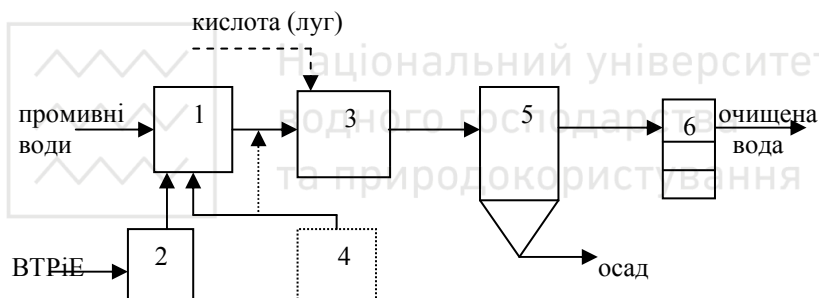


Рис. 1.4. Технологічна схема очисних споруд третього рівня:

- 1 – накопичувач; 2 – ємкості для концентрованих розчинів;
- 3 – змішувач; 4 – блок споруд для знешкодження токсичних домішок;
- 5 – споруди для попереднього розподілу фаз; 6 – споруди для кінцевого розподілу фаз (фільтри)

Найбільш сучасні технологічні схеми, що відносяться до п'ятого рівня, передбачають додаткове до споруд четвертого рівня вилучення розчинених солей з очищеної промивної води шляхом концентрування домішок 4 групи з метою повторного використання очищеної води (рис. 1.6). Схеми п'ятого рівня оснащені також установками для локальної обробки окремих категорій промивних вод і ВТРіЕ для виділення із них цінних та



благородних металів і регенерації розчинів, а також повернення очищеної води в промивні ванни.

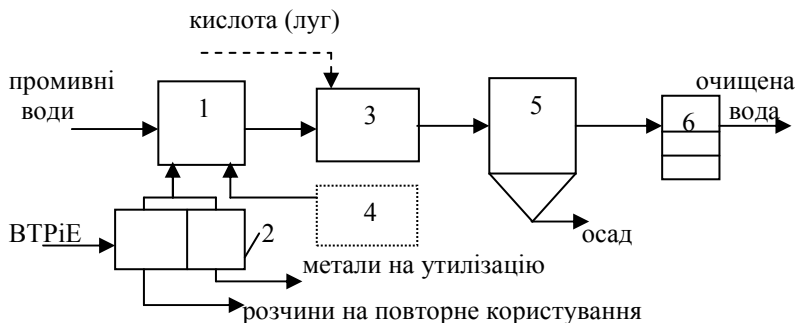


Рис. 1.5. Технологічна схема очисних споруд четвертого рівня:

- 1 – накопичувач; 2 – споруди для переробки концентрованих ВТРіЕ;
3 – змішувач; 4 – блок споруд для знешкодження токсичних домішок;
5 – споруди для попереднього розподілу фаз; 6 – споруди для
кінцевого розподілу фаз

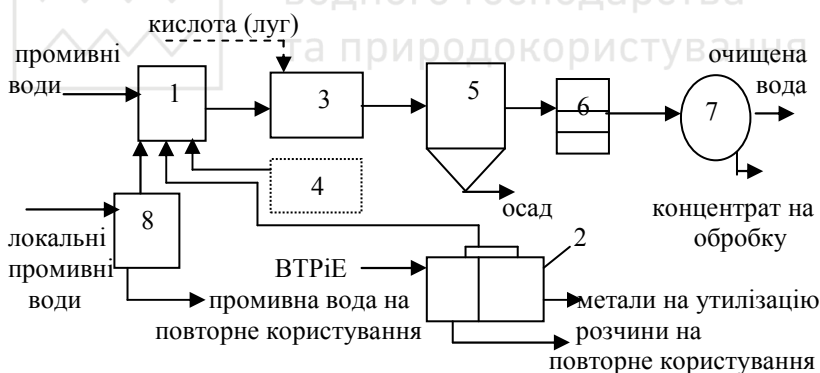


Рис. 1.6. Технологічна схема очисних споруд п'ятого рівня:

- 1 – накопичувач; 2 – споруди для переробки концентрованих розчинів;
3 – змішувач; 4 – блок споруд для знешкодження токсичних домішок;
5 – споруди для попереднього розподілу фаз; 6 – споруди для
кінцевого розподілу фаз; 7 – блок споруд для концентрування
розчинених солей; 8 – блок споруд для регенерації локальних
промивних вод



В схемах п'ятого рівня для доочищення промивних вод широко застосовуються процеси концентрування домішок 4 групи, в першу чергу катіонів і аніонів сильних кислот, за допомогою іонного обміну, електродіалізу, зворотного осмосу. Отримані при цьому концентрати солей не можуть скидатись в голову очисних споруд. Це пояснюється тим, що розчинені солі досить мало або зовсім не вилучаються з води при попередньому очищенні і будуть повторно надходити на споруди для їх вилучення, накопичуючись в стічній воді. Ось чому отримані концентрати повинні подаватись на спеціальну окрему переробку або захоронення.

Ці схеми дозволяють отримати високу якість очищеної води по іонам важких металів, концентраціях аніонів та катіонів. В той же час, як і інші схеми, вони незадовільно працюють при наявності органічних домішок, високих концентраціях та значних коливаннях IBM та інших компонентів. По цих причинах схеми п'ятого рівня досить часто не дозволяють досягти глибокого ступеня очищення стічної води від IBM. Їх доцільно застосовувати тільки при необхідності повторного використання очищеної стічної води в системах оборотного водопостачання промислових підприємств.

В таблиці 1.12 наведена характеристика технологічних схем по критеріях оцінки в залежності від рівня споруд. В якості критеріїв оцінки прийняті найбільш важливі технологічні, технічні й експлуатаційні показники роботи очисних споруд, екологічні й економічні чинники, а також необхідний рівень професійної підготовки обслуговуючого персоналу.

Найбільш поширеними є технологічні схеми другого рівня, продуктивність яких здебільшого не перевищує 500 м³/добу. Незважаючи на суттєві недоліки, по таких схемах обробляється біля 60% металовмісних вод. При більшій продуктивності найчастіше застосовуються схеми четвертого і п'ятого рівнів. В той же час необхідно відмітити, що схеми 2-4 рівнів не забезпечують необхідну якість очищеної води по IBM згідно нормативних вимог для більшості регіонів України.

Для більш глибокого очищення стічної води рекомендують схеми п'ятого рівня, які є найбільш складними і



Таблиця 1.12

Характеристика існуючих очисних споруд металовмісних стічних вод

Критерій оцінки	Рівень очисних споруд				
	Перший	Другий	Третій	Четвертий	П'ятий
Призначення основних споруд технологічної схеми	Знешкодження токсинних домішок і нейтралізація води	Те ж, що перший рівень, і попереднє відділення не розчинних сполук IBM у розподілювачі фаз	Те ж, що другий рівень, з відділенням нерозчинних сполук IBM на механічних фільтрах	Те ж, що третій рівень	Те ж, що четвертий рівень, із знесоленням очищеної води і вилученням залишків IBM
Ступінь очищення загального стоку	pH 6,5-8,5	Сума іонів важких металів не нижче 4-10 мг/л	Сума іонів важких металів не нижче 1-3 мг/л	Те ж, що третій рівень	Загальна мінералізація 50-500 мг/л сума іонів важких металів не нижче 0,5-1 мг/л
Технології, що використовуються для очищення загального стоку	Реагентна	Реагентна	1. Реагентна. 2. Електрохімічна на 3. Комбінована	1. Реагентна. 2. Електрохімічна 3. Іонообмінна. 4. Комбінована	1. Реагентна. 2. Електрохімічна 3. Іонообмінна. 4. Зворотний осмос 5. Електродіаліз 6. Комбінована
Ступінь переробки ВТРіЕ	Обробляється разом із промивними водами	Те ж, що перший рівень	Дозуються в промивні води	1. Знешкодження. 2. Утилізація. 3. Регенерація. 4. Знищення.	Те ж, що четвертий рівень



продовження табл. 1.12

Розподілення промивних вод по категоріях	1. Кислоружні. 2. Хромові 3. Ціаністі	Те ж, що перший рівень	Те ж, що другий рівень 4. Комплексоутворювачами	Те ж, що четвертий рівень 5. З іншими токсинами домішками	Те ж, що четвертий рівень
Наявність локальних споруд	Відсутні	Відсутні	Відсутні	Можливо присутні	Присутні
Наявність систем багатократного використання очищеної води	Відсутні	Відсутні	Присутні для промивних ванн операцій підготовки поверхні	Присутні для промивних ванн операцій підготовки поверхні і захисних покриттів	Присутні для промивних ванн операцій підготовки поверхні, захисних і декоративних покриттів
Розподілення ВТРіЕ по категоріях	Те ж, що і промивних вод	Те ж, що і промивних вод	Те ж, що і промивних вод	1. Знежирення. 2. Травлення. 3. Хромові. 4. Ціаністі. 5. Металовмісні: кисл., лужні, з комолексоутворювачами	Те ж, що і четвертий рівень
Коефіцієнт капіт. вкладень	1	2-4	2-4	3-6	4-8
Коефіцієнт експлуат. витрат	1	1,5-2,5	1,5-2,5	2-3	3-4



продовження табл. 1.12

Екологічні переваги	Відсутні	Відсутність скиду нерозчинних сполук металів у систему водовідведення	1. Те ж, що другий рівень. 2. Зниження на 30-70% водоспоживання і водовідведення	1. Те ж, що другий рівень. 2. Зниження на 50-80% водоспоживання і водовідведення. 3. Скорочення об'єму відходів,	1. Те ж, що і другий рівень. 2. Зниження на 60-90% водоспоживання і водовідведення. 3. Можливість скорочення об'єму відходів, що зберігаються
Ступінь автоматизації	1. Управління насосами, дозаторами. 2. Контроль рівнів води, рН, Eh	Те ж, що перший рівень	1. Те ж, що перший рівень. 3. Управління арматурою 4. Управління дозуванням реагентів	Те ж, що третій рівень. 5. Архівація даних у вигляді таблиць, графіків. 6. Вибір оптимального режиму	Те ж, що і четвертий рівень
Вид автоматизованого керування і контролю	1. Місцевий. 2. Дистанційний 3. Комбінований	Те ж, що перший рівень	1. Місцевий 2. Дистанційний 3. Мікропроцесорний 4. Комбінований	Те ж, що третій рівень. 5. Засоби телемеханіки	Те ж, що і четвертий рівень
Рівень підготовки персоналу	Низький	Низький	Середній	Високий	Високий
Кількість очисних споруд	до 5%	більш 80%	до 10%	менше 1%	менше 1%



вартісними, через що вони не набули широкого застосування. Однак навіть вони при використанні поступенової іонообмінної демінералізації не забезпечу потрібного ступеня доочищення стічної води від ІВМ і застосовуються тільки з метою створення оборотних систем водопостачання промислових підприємств, а при наявності у стічній воді органічних та інших токсичних сполук використання іонообмінної доочищення зустрічає ряд труднощів. Це пов'язано з отруєнням іонітів, незворотною сорбцією органіки, що приводить до втрати іонообмінними фільтрами активних властивостей. Застосування попереднього сорбційного вилучення органіки, потребує створення вузла регенерації сорбційних матеріалів, а також окремих споруд для локального знешкодження і обробки регенераційних розчинів від сорбційних і іонообмінних фільтрів, що додатково ускладнює технологічну схему очищення.

Крім того, існуючі технологічні схеми очищення металомісних стічних вод практично не враховують наявності іонів важких металів з різним рН гідратоутворення, значного збільшення та коливань концентрацій ІВМ та інших домішок, присутності органічних компонентів, які через негативний вплив на очистку від ІВМ потребують їх попереднього, супутнього або кінцевого вилучення, необхідності глибокого очищення від ІВМ згідно нормативних вимог України.



2. ПРОТОЛІТИЧНІ ТА ОКИСНО-ВІДНОВНІ ВЛАСТИВОСТІ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ МЕТАЛОВМІСНИХ СТИЧНИХ ВОД

2.1. Активна реакція (pH) середовища

Вода як слабкий електроліт в малій степені піддається іонізації з виникненням іонно-молекулярних комплексів, що утворюються стійкими ковалентними іонами OH та H^+ [27]



Іонний добуток цієї реакції

$$K_w = [H^+] [OH] \quad (2.2)$$

стала величина при даній температурі і при $22^\circ C$ $K_w = 10^{-14}$.

Іонний добуток води є сталим не тільки для чистої води, але і для водних розчинів, що дозволяє кількісно оцінити активну реакцію середовища на основі показника pH, як від'ємного логарифма концентрації (активності) водневих іонів

$$pH = -\lg [H^+]. \quad (2.3)$$

При очищенні багатокомпонентних металовмісних стічних вод величина активної реакції (pH) змінюється внаслідок дозування хімічних реагентів або в результаті змішування різних категорій стоків. Характер зміни величини pH залежить від природи забруднюючих та хімічних компонентів, які знаходяться у стічних водах або доданих при очищенні реагентах. Металовмісні стічні води можуть вмішувати різноманітний спектр компонентів, тому зміна pH середовища має більш складний характер, ніж при змішуванні звичайних кислот і основ або відповідних простих по складу стічних вод. Для цих випадків узагальнений аналітичний та графічний характер можливої зміни величини pH металовмісних стічних вод в залежності від складу компонентів, наведено у таблиці 2.1 [19-21].

Наведені графічні залежності показують, що на кожній кривій можна виділити три основних ділянки зміни pH. На першій ділянці (при pH менше 2,5-2,0) зміна pH від кількості



речовини яка додається незначна, що обумовлюється необхідністю нейтралізації кислоти, яка знаходиться у стічній воді. На другій, майже вертикальній ділянці, біля точки еквівалентності (у перехідній області рН від 3-4 до 10-11) проходить більш-менш різка зміна величини рН при додаванні.

Таблиця 2.1

Зміна рН металовмісних стічних вод в залежності від природи речовин що змішуються

Значення рН	Аналітична залежність зміни рН стічної води	Графічна залежність зміни рН стічної води
1. Сильна кислота + сильна основа (або навпаки)		
-рН до точки еквівалентності; -рН у точці еквівалентності; -рН після точки еквівалентності	$pH = -\lg \frac{C_K^H V_K^H - C_O V_O}{V_K^H + V_O} \quad (2.4)$ $pH = 7 \quad (2.5)$ $pH = 14 - \lg \frac{C_O V_O - C_K^H V_K^H}{V_K^H + V_O} \quad (2.6)$	<p>Рис. 2.1</p>
2. Слабка кислота + сильна основа (або навпаки)		
-рН слабкої кислоти; -рН до точки еквівалентності; -рН у точці еквівалентності; -рН після точки еквівалентності	$pH = -\frac{1}{2} \lg K_K - \frac{1}{2} \lg C_K \quad (2.7)$ $pH = -\lg K_K - \lg \left(\frac{C_K^H V_K^H}{C_O V_O} - 1 \right) \quad (2.8)$ $pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_K + \frac{1}{2} \lg \frac{C_K^H V_K^H}{V_K^H + V_O} \quad (2.9)$ $pH = 14 - \lg \frac{C_O V_O - C_K^H V_K^H}{V_K^H + V_O} \quad (2.10)$	<p>Рис. 2.2</p>



продовження табл. 2.1

3. Сіль слабкої кислоти та сильної основи + сильна кислота		
-рН солі; -рН до точки еквівалентності; -рН у точці еквівалентності; -рН після точки еквівалентності	$pH = 7 - \frac{1}{2} \lg K_K + \frac{1}{2} \lg C_C^H \quad (2.15)$ $pH = -\lg K_K - \lg \left(\frac{C_C^H V_C^H}{C_K V_K} - 1 \right) \quad (2.16)$ $pH = -\frac{1}{2} \lg K_K - \frac{1}{2} \lg C_C^H \quad (2.17)$ $pH = -\lg \frac{C_K V_K - C_C^H V_C^H}{V_C^H + V_K} \quad (2.18)$	<p>надлишок солі кислоти Рис.2.3</p>
4. Сіль слабкої основи та сильної кислоти + сильна основа		
-рН солі; -рН до точки еквівалентності; -рН у точці еквівалентності; -рН після точки еквівалентності	$pH = 7 + \frac{1}{2} \lg K_O - \frac{1}{2} \lg C_C^H \quad (2.19)$ $pH = 14 + \lg K_O + \lg \left(\frac{C_C^H V_C^H}{C_O V_O} - 1 \right) \quad (2.20)$ $pH = 14 + \frac{1}{2} \lg K_O + \frac{1}{2} \lg C_C^H \quad (2.21)$ $pH = 14 - \lg \frac{C_O V_O - C_C^H V_C^H}{V_C^H + V_O} \quad (2.22)$	<p>Рис. 2.4</p>
5. Суміш слабких кислот або багатоосновні кислоти + сильна основа		
-рН суміші; -рН до точки еквівалентності; -рН у першій точці еквівалентності; -рН у другій точці еквівалентності; -рН у третій точці еквівалентності	$pH = -\lg \sqrt{K_K C_K} \quad (2.23)$ $pH = \lg K_K \frac{C_K}{C_C} \quad (2.24)$ $pH_1 = -\frac{\lg K_1 + \lg K_2}{2} \quad (2.25)$ $pH_2 = -\frac{\lg K_2 + \lg K_3}{2} \quad (2.26)$ $pH_3 = 7 - \frac{1}{2} \lg K_3 + \frac{1}{2} \lg C_C \quad (2.27)$	<p>Рис. 2.5</p>



Примітки: C_K^H , C_0 – відповідно, вихідні концентрації кислоти у стічній воді та реагента-лугу; V_K^H , V_0 – відповідно, об'єми вихідної стічної води та доданого реагента-лугу; K_K , K_0 – відповідно, константи іонізації слабких кислоти та лугу; C_0^H , C_K – відповідно, вихідні концентрації лугу у стічній воді та реагента-кислоти; C_c^H , V_c^H – відповідно, вихідна концентрація слабкої солі у стічній воді та об'єм стічної води; K_1 , K_2 , K_3 – константи дисоціації слабких кислот (луг) по відповідних ступенях.

навіть малої кількості хімічних речовин. На третій (при рН більше 11,5-12,0) зміна рН також незначна, що обумовлюється накопиченням у стічній воді доданої хімічної речовини.

Різка зміна рН на другій ділянці вказує на те, що з метою досягнення потрібної величини рН водного середовища контроль за цією величиною у перехідній області при наявності значного стрибка рН буде утруднений.

Наведені в таблиці 2.1 залежності дозволяють розрахувати зміну рН стічної води при дозуванні реагентів в тому випадку, коли відомі точний склад і концентрації її компонентів, зокрема для сильнозабруднених металовмісних стічних вод (відпрацьованих електродитів і концентратів).

Якщо в стічній воді знаходиться декілька компонентів і їх склад та концентрації невідомі, що притаманне малозабрудненим металовмісним стічним водам, то такі розрахунки утруднені.

Особливо це стосується випадків значної буферності стічної води при рН у перехідній області, наявності суміші іонів металів. Звичайні розрахунки зміни рН стічної води від кількості доданих іонів H^+ та OH^- (кислоти або лугу) можуть привести до значної помилки у дозах реагентів. Тому для розрахунку кількостей реагентів найбільш доцільно використовувати не теоретичні криві зміни рН, а експериментальні залежності рН стічної води від кількості доданого реагенту.

Загальна кількість лугу (L), яку потрібно додати для осадження іонів важких металів складається з витрат на нейтралізацію вільної кислоти ($L_{вк}$), нейтралізацію слабких кислот або солей ($L_{ск}$), осадження іонів важких металів ($L_{ос}$) та



створення деякого надлишкового значення рН (L_{pH}), яке забезпечує повне осадження ІВМ:

$$L_{заг} = L_{вк} + L_{ск} + L_{ос} + L_{pH}. \quad (2.28)$$

Реальні криві титрування мають більш складну форму (рис. 2.7). На кривих в перехідній області рН можна виділити приблизно горизонтальні ділянки, які відповідає початку і кінцю значень рН осадження іонів металу. Довжина таких ділянок збільшується з підвищенням вихідної концентрації іонів металів.

Якщо у стічній воді знаходиться суміш металів, то крива має значну пологість без явного вираженої горизонтальної ділянки.

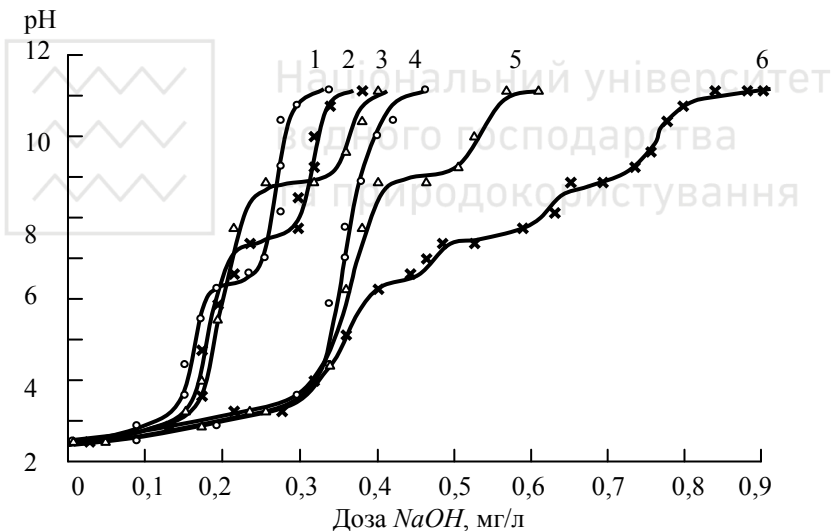


Рис. 2.7. Залежність зміни рН водних розчинів, що вміщують іони концентрацією 100 мг/л міді (1), цинку (2), нікелю (3), заліза(III) (4), заліза(III) та нікелю (5) та суміші всіх металів (6) від дози луку

При лінійній формі кривої титрування і стабільних вихідних характеристиках стічної води доза реагенту для досягнення потрібної зміни рН стічної води на одну одиницю є



сталою, залежить від значень початкового pH_n та кінцевого pH_k , кількості потрібного для цієї зміни pH реагенту (ΔV_{pH}) і може бути визначена за формулою:

$$D_p = \frac{V_{pH_k} - V_{pH_n}}{pH_k - pH_n} = \frac{\Delta V_{pH}}{\Delta pH} \quad (2.29)$$

Особливістю регулювання pH багатокомпонентних стічних вод при очищенні від іонів важких металів є те, що зміна pH повинна проводитись в досить вузькій області цих значень (табл. 2.2).

Недотримання необхідних значень pH внаслідок дозування неоптимальної дози реагенту приводить до зниження ступеня вилучення іонів важких металів із стічної води.

Таблиця 2.2
Значення pH підлучення для осадження іонів металів у вигляді гідроксидів

Іони металів	Технологічні значення pH підлучення	Необхідність нейтралізації очищеної води
Залізо(III), мідь(II), хром(III)	Не менше 8,2	При pH більше 9,0
Хром(III) при наявності хлоридів [143]	Не менше 8,2 і не більше 10,2	При pH більше 9,0
Залізо(II), нікель(II), кадмій(II)	Не менше 10,0	Потрібне
Цинк	Не менше 8,0 і не більше 10,5	Потрібне
Олово	Не менше 4,7 і не більше 10,0	Потрібне
Алюміній	Не менше 5,2 і не більше 7,8	Непотрібне
Суміш всіх металів	Не менше 9,8 і не більше 10,2	Потрібне

Особливо впливає надлишкове дозування луку при осадженні амфотерних металів, таких як цинк, олово, алюміній, оскільки при високих pH гідроксиди цих металів повторно



розчиняються з утворенням комплексних сполук і знижують якість очищення металовмісних стічних вод.

Оскільки до очищених стічних вод для більшості регіонів України встановлюються також нормативні вимоги на величину рН в межах 6,5-9,0, то при перевищенні цих значень потрібно використовувати нейтралізацію води кислими реагентами.

2.2. Окисно-відновний потенціал (Eh) стічної води

Окисно-відновний потенціал (Eh) характеризує процеси окиснення-відновлення (редокс-процеси), які обумовлюються переходом хоча би на деяких можливих стадіях електронів від одної частинки чи групи частинок до другої частинки чи групи частинок [20, 23-25]:

Вільні електрони не можуть накопичуватись в розчинах, тому реакція окиснення, яка супроводжується віддачею вільних електронів, може йти тільки при одночасному споживанні електронів, тобто відновленні.

Таким чином, процес окиснення-відновлення являє собою взаємодію двох сполучених систем – окисної та відновної.

Тоді чисельно величину Eh води для окислювальної



або відновлювальної реакції



можна визначити за допомогою рівняння Нернста

$$Eh = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \text{ В(мВ)}, \quad (2.32)$$

де E_0 – нормальний електродний потенціал, що визначається при співвідношенні концентрацій окисленої та відновленої форм речовини у розчині, що дорівнюють одиниці; R – газова стала;

T – абсолютна температура; F – число Фарадея; n – кількість електронів, що беруть участь у реакції відновлення або окиснення.



Це рівняння показує, що потенціал водного середовища збільшується з наростанням окислювальної здатності води і зменшується із підвищенням відновлювальної здатності. Окислювальна і відновлювальна здатності взаємопов'язані, але мають протилежний зміст, подібно тому як кожна з величин рН і рОН виражають кислотність і лужність води, змінюючись в протилежних напрямках [24; 25].

Відомо, що будь-яка термодинамічна система при переході до рівноважного стану прагне досягти мінімуму вільної енергії і максимально збільшити ентропію всієї системи [22].

Аналогічне явище спостерігається у водній фазі складного іонно-молекулярного складу, якими є металовмісні багатоконпонентні стічні води.

Якщо в них є декілька видів іонів і молекул, то у водній фазі встановлюється рівновага по відношенню до валентності її компонентів

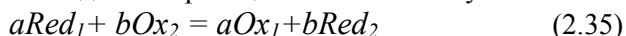
$$\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} = \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} = \frac{[Ox_i]}{[Red_i]} = \frac{[H^+]}{H_2} \quad (2.33)$$

В результаті встановлена рівновага буде відповідати деякому "компромісному" окислювально-відновному потенціалу (Eh), який визначається співвідношенням концентрацій (активностей) окисленої (Ox_i) та відновленої (Red_i) форм будь-якої речовини, що знаходяться у розчині, і описується рівнянням

$$Eh_i = E_0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{[Ox_i]^a}{[Red_i]^b} \quad (2.34)$$

З точки зору використання величини Eh при очищенні металовмісних стічних вод найбільш доцільно виділити для аналізу, розрахунків та використання такі окисно-відновні реакції (табл. 2.3).

Теоретичну криву зміни Eh при протіканні у водному середовищі окисно-відновної реакції загального типу



можна отримати таким чином.



Якщо до стічної води, де забруднення знаходяться у відновленій формі (Red_1) додається окисник (Ox_2), то до точки еквівалентності величина Eh середовища визначається [26]:

$$Eh_1 = E_0^1 + \frac{RT}{bF} \ln \frac{X}{100 - X}, \quad (2.36)$$

де X – процентний вміст окисленої форми забруднення (при $0 < X < 100$).

В точці еквівалентності, коли проведено повне окиснення відновленої форми речовини, продукти реагуючих речовин знаходяться в співвідношенні

$$\left(\frac{[Red_1]}{[Ox_2]} \right)_{екв} = \frac{a}{b} = \left(\frac{[Ox_1]}{[Red_2]} \right)_{екв} \quad (2.37)$$

і їх окисно-відновні потенціали будуть рівними

$$Eh_{екв} = E_0^1 + \frac{RT}{bF} \ln \left(\frac{[Ox_1]}{[Red_1]} \right)_{екв} = E_0^2 + \frac{RT}{aF} \ln \left(\frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \right)_{екв} \quad (2.38)$$

Тоді вирішуючи систему цих двох рівнянь отримаємо значення величини Eh в точці еквівалентності в залежності від нормальних електродних потенціалів (E_0) кожної реакції

$$Eh_{екв} = \frac{aE_0^2 + bE_0^1}{a+b} \quad (2.39)$$

Якщо окисно-відновна реакція (2.39) протікає з використанням деякої кількості (m) іонів H^+ , то Eh в точці еквівалентності визначиться:

$$Eh_{екв} = \frac{aE_0^2 + bE_0^1 - 0.059mpH}{a+b} \quad (2.40)$$

Після точки еквівалентності зміна Eh визначається процентним вмістом забруднення в окисненій формі і виражається залежністю (при $X > 100$)



Таблиця 2.3

Потенціали основних окисно-відновних реакцій при
фізико-хімічному очищенні металовмісних стічних вод

Назва реакції	Реакція	Потенціал реакції
Іонізація металу	$Me^0 - ne = Me^{n+}$	$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg [Me^{n+}]$ (2.41)
Окиснення катіонів	$Me^{n+} - (m-n)e = Me^{m+}$	$E = E_0 + \frac{0,059}{m-n} \lg \frac{[Me^{m+}]}{[Me^{n+}]}$ (2.42)
Відновлення аніонів	$A^{n-} + (m-n)e = A^{m-}$	$E = E_0 + \frac{0,059}{m-n} \lg \frac{[A^{n-}]}{[A^{m-}]}$ (2.43)
Відновлення комплексного аніону	$MeO^{n-} + (n-m)e = Me^{m+}$	$E = E_0 + \frac{0,059}{m-n} \lg \frac{[MeO^{n-}]}{[Me^{m+}]}$ (2.44)
Окиснення аніону до газоподібної фази	$A^{n-} - ne = A^0$	$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{P_{A^0}}{[A^{n-}]}$ (2.45)
Відновлення катіону до газоподібної фази	$K^{n+} + ne = K^0$	$E = E_0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[K^{n+}]}{P_{K^0}}$ (2.46)
Зміна pH середовища	--	$E = -0,059 \lg [H^+]$ (2.47)

$$E_{h_2} = E_0^2 + \frac{RT}{aF} \ln \frac{X-100}{100} \quad (2.48)$$

Напишемо константу рівноваги (k) реакції (2.34)

$$k = \frac{a_{Ox_1} Red_2}{b_{Red_1} Ox_2} \quad (2.49)$$

Тоді рівняння Петерса-Нернста для цієї реакції буде мати вигляд:

$$E_0^1 = E_0^2 + \frac{RT}{nF} \ln K \quad (2.50)$$



Розв'яжемо це рівняння відносно константи рівноваги реакції K :

$$\ln K = \frac{abF(E_0^1 - E_0^2)}{RT} \quad \text{або} \quad K = \exp \frac{abF(E_0^1 - E_0^2)}{RT}. \quad (2.51)$$

Підставляючи числові значення F , R , T та замінюючи натуральний логарифм десятковим, отримуємо

$$\lg K = \frac{ab(E_0^1 - E_0^2)}{0.059} \quad \text{або} \quad K = 10^{\frac{(E_0^1 - E_0^2)ab}{0.059}}. \quad (2.52)$$

Із рівняння (2.52) випливає, що константа рівноваги тим більша, чим значніше відрізняються один від одного стандартні потенціали окисника та відновника. Константа рівноваги дозволяє визначити повноту її протікання в потрібному напрямку. Зокрема, велике значення константи свідчить про те, що відповідна реакція протікає практично до кінця.

Загальна зміна потенціалу стічної води, в якій є відновник Red_1 від кількості доданого окисника Ox_2 , має таку графічну залежність (рис. 2.8 А). До точки еквівалентності Eh стічної води виражається редокс-системою відновника Ox_1/Red_1 .

Точку еквівалентності водної фази (скачок потенціалу) можна більш детально виразити у диференціальній формі, у якій замість зміни Eh використовується зміна ΔE по відношенню до кількості доданого окисника Ox_2 , тобто $\Delta E / \Delta EV$ (dEh/dV) (рис. 2.8 В).

Розрахунки, проведені згідно отриманих рівнянь, показують, що при підвищенні кількості електронів, які приймають участь в реакції, а також різниці нормальних електродних потенціалів відповідних напівреакцій збільшується стрибок потенціалу по закінченні окиснення (відновлення) речовини, а також змінюється розміщення точки еквівалентності на кривій зміні Eh (рис. 2.9).

Тобто для якісного контролю процесу окисно-відновної реакції найкраще використовувати такі реагенти, які у окисненні-відновленні віддають (приймають) найбільшу кількість електронів.

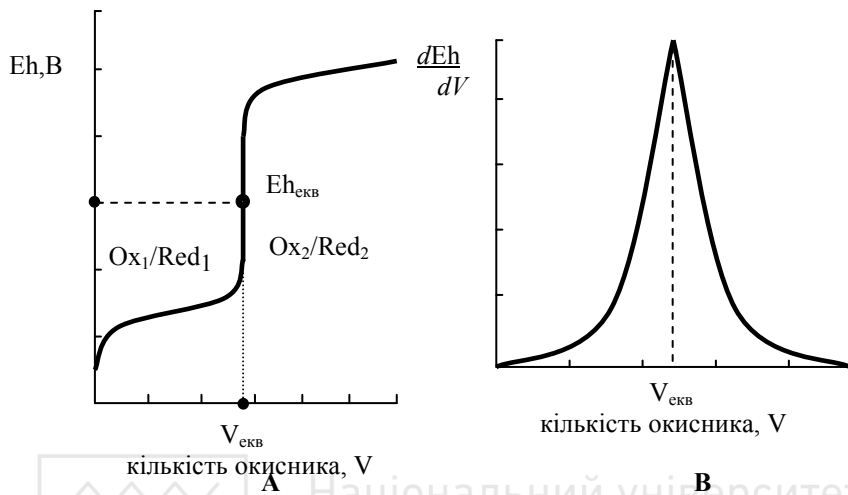


Рис. 2.8. Теоретичні логарифмічна (А) та диференціальна (В) криві зміни окислювально-відновного потенціалу при потенціометричному титруванні відновника окисником

При однакових стехіометричних коефіцієнтах напівреакцій (a , b) розбавлення стічної води не впливає на значення величини Eh , оскільки в рівняння потенціалу входить співвідношення концентрацій окисленої і відновленої форми речовини. В протилежному випадку цей вплив досить значний.

Це вказує на те, що розміщення точки еквівалентності і форма кривої Eh при зміні концентрацій забруднень у вихідній стічній воді в процесі окиснення (відновлення) будуть відповідно мінятись, що буде утруднювати технологічний потенціометричний контроль за ходом і закінченням окисно-відновної реакції.

В реальних умовах при проведенні окисно-відновних реакцій (редокс-процесів) під час очищення багатокомпонентних металовмісних стічних вод додаються кисники або відновники різних концентрацій і об'ємів. В таких випадках більш раціональнішим для практичного використання



може бути визначення функціональної залежності Eh від складу водної системи та кількості доданого реагенту.

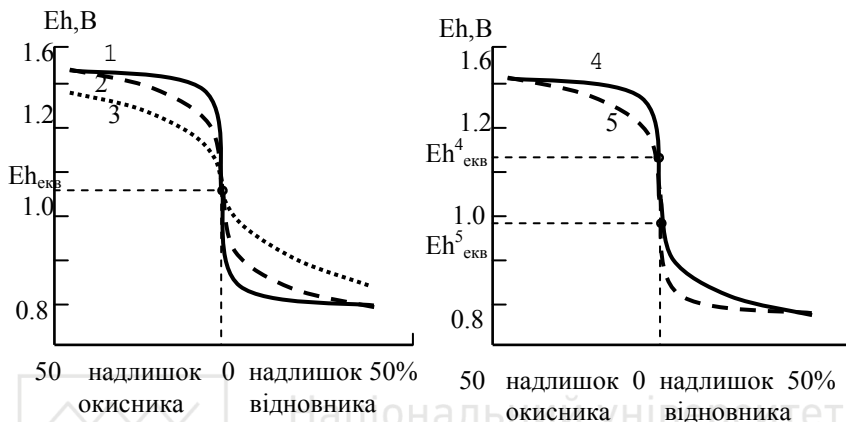


Рис. 2.9. Теоретичні криві зміни окисно-відновного потенціалу при потенціометричному титруванні окисника відновником і різниці нормальних електродних потенціалів (E_0) 0,7 В (1, 2, 4, 5) і 0,3 В (3) і кількості електронів у реакції: окисника – 4(1, 3, 4), відновника – 4(1, 3, 5); окисника – 1(2, 5); відновника – 1(2, 4)

Нехай до стічної води, що вміщує забруднюючий компонент, який знаходиться у окисленій формі Ox_1 об'ємом V_{1ox}^0 з концентрацією C_{1ox}^0 , додається відновлювальний реагент Red_2 об'ємом V_{2red} з концентрацією C_{2red}^0 . Тоді концентрація забруднювача (C_1) у відновленій та окисленій формі можна записати [26]:

$$C_{1Red} = \frac{b C_{2Red}^0 V_{2Red}}{a(V_{1Ox}^0 + V_{2Red})}, \quad (2.53)$$

$$C_{1Ox} = \frac{C_{1Ox}^0 V_{1Ox}^0}{V_{1Ox}^0 + V_{2Red}} - \frac{b C_{2Red}^0 V_{2Red}}{a(V_{1Ox}^0 + V_{2Red})}. \quad (2.54)$$



Тоді величина E_h до точки еквівалентності визначиться:

$$E_{h1} = E_0^1 + \frac{0.059}{b} \lg \left(\frac{a C_{1Ox}^0 V_{1Ox}^o}{b C_{2Red}^0 V_{2Red}} - 1 \right). \quad (2.55)$$

В точці еквівалентності буде справедливим рівняння:

$$\frac{C_{1Ox}^0 V_{1Ox}^o}{b} = \frac{C_{2Red}^0 V_{екв}}{a}. \quad (2.56)$$

Звідси можна визначити еквівалентний об'єм відновлювального реагенту ($V_{екв}$), який треба додати в стічну воду для повного відновлення забруднення:

$$V_{екв} = \frac{a C_{1Ox}^0 V_{1Ox}^o}{b C_{2Red}^0}. \quad (2.57)$$

Після точки еквівалентності концентрацію відновлювального реагенту (C_2) у стічній воді у відновленій і окисленій формах можна визначити:

$$C_{2Red} = \frac{b C_{2Red}^0 V_{2Red}}{a (V_{1Ox}^0 + V_{2Red})}, \quad (2.58)$$

$$C_{2Ox} = \frac{b C_{2Red}^0 V_{екв}}{a (V_{1Ox}^0 + V_{2Red})}. \quad (2.59)$$

Звідси рівняння E_h після точки еквівалентності визначається редокс-системою відновника:

$$E_{h2} = E_0^2 + \frac{0.059}{a} \lg \frac{V_{екв}}{V_{2Red}} = E_0^2 + \frac{0.059}{a} \lg \left(\frac{a C_{1Ox}^0 V_{1Ox}^o}{b C_{2Red}^0 V_{2Red}} \right). \quad (2.60)$$

Подібним чином можна визначити зміну величини E_h при додаванні окисного реагенту до стічної води, в який забруднення знаходяться у відновленій формі.

Згідно наведених вище реакцій на зміну E_h стічної води крім концентрації реагуючих речовин (окисника та відновника) можуть впливати також такі фактори: величина рН середовищ, утворення твердої фази, комплексоутворення і каталіз та незначно тиск, температура.



Так, якщо окисно-відновна реакція протікає з утворенням нерозчинених речовин при зміні рН (наприклад при осадженні гідроксидів металів) окисно-відновний потенціал визначається з урахуванням добутку розчинності цих речовин. Коли реакція (2.42) протікає в межах рН, при яких не утворюється тверда фаза гідроксидів металу, то E_h визначається тільки співвідношенням концентрацій окисленої та відновленої форм іонів. Коли ця реакція протікає в межах рН, при яких утворюється тверда фаза окисленої форми гідроксиду металу $Me(OH)_m$ то концентрацію іонів Me^{m+} можна виразити через добуток розчинності L_1 , а концентрацію іонів OH через іонний добуток води K_w та величину рН [27].

Тоді окисно-відновний потенціал такої реакції буде дорівнювати:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{m-n} \lg \frac{L_1}{[OH]^m [Me^{g+}]} = E_0 + \frac{0.059}{m-n} (\lg L_1 - m \lg K_w - m pH - \lg [Me^{g+}]) \quad (2.61)$$

Тобто E_h залежить від концентрації відновленої форми металу та рН. Якщо реакція (2.42) протікає у межах рН, при яких утворюються гідроксиди $Me(OH)_m$ та $Me(OH)_n$, то окисно-відновний потенціал по аналогії з записом попередньої реакції, (тобто з урахуванням добутків розчинності відповідно L_1 і L_2) буде дорівнювати:

$$E = E_0 + \frac{0.059}{m-n} \lg \frac{L_1 [OH]^n}{L [OH]^m} = E_0 + \frac{0.059}{m-n} \lg \frac{L_1}{L_2} - 0.059(m-n)pH. \quad (2.62)$$

В цьому випадку E_h залежить тільки від рН і співвідношення добутків розчинності гідроксидів металу.

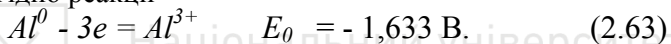
Температура та тиск мають обмежений вплив на окисно-відновні процеси при очищенні води. Згідно розрахунків по реакції (2.45 і 2.46) зміна тиску на 0,1 МПа приводить до зміщення редокс-потенціалу тільки на 2-3 мВ. У свою чергу, реальна зміна температури в умовах очищення води не виходить за межі від 6-8 °С до 50-60 °С. При цьому зміна температури на 10 °С згідно реакції (2.32) приводить до зміщення E_h тільки на 2 мВ. Але враховувати можливу зміну температури при



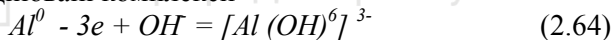
проведенні деяких окисно-відновних реакцій потрібно. Наприклад, температура може значно впливати на швидкість окисно-відновних реакцій.

Аналіз рівняння окисно-відновного потенціалу E_h безпосередньо не вказує на вплив комплексоутворення і каталізу на редокс-потенціал. Такий вплив оцінюється головним чином на підставі результатів практичного використання тих чи інших окисників (відновників) в хімічній технології, оскільки в цих галузях використовують розчини з заздалегідь визначеними властивостями.

В той же час, наприклад, зв'язування окислених форм речовини у стійкі (малодисоційовані) комплекси зумовлює зростання їх відновної спроможності. Зокрема, алюмінієва стружка використовується для відновлення хрому (VI) у кислих розчинах, згідно реакції



Одночасно в лужному середовищі алюміній також можна використовувати в якості енергійного відновника, оскільки утворювані катіони Al^{3+} зв'язуються з іонами OH^- в міцні малодисоційовані комплекси



внаслідок чого в стічній воді різко зменшується рівноважна концентрація Al^{3+} . На можливість протікання такої реакції вказує досить значний негативний потенціал цієї реакції $E_0 = -2,35 \text{ В.}$

Хімічні елементи і передусім метали (особливо перехідні) можуть утворювати сполуки, в яких вони перебувають в різних ступенях окиснення. Часто низькі і найвищі ступені окиснення дуже нестійкі, тому відповідні сполуки легко розпадаються, виявляючи при цьому енергійну відновну чи окислювальну функцію [28].

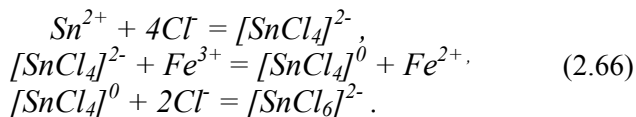
Комплексоутворення дозволяє стабілізувати нестійкі ступені окиснення. Наприклад, при очистці води від іонів хрому (VI) за допомогою розчину, що має іони Fe^{2+} , утворюється іон Fe^{3+} , який далі видаляється у вигляді осаду $Fe(OH)_3$ і безповоротно губиться. В той же час Fe^{3+} можна регенерувати



за допомогою сполуки $SnCl_2$, яка також є забрудником стічних вод



Безпосередньо ця реакція протікати не може, а проходить у кілька стадій, пов'язаних з комплексоутворенням [7]



Подальше відновлення Sn^{4+} до Sn^{2+} , наприклад, електролізом, дозволяє створити замкнену схему відновлення хрому (VI) без використання витрати відновника. Така технологічна схема очищення стічних вод від іонів хрому (VI) може мати значну перспективу.

Окисно-відновні реакції можна прискорювати чи гальмувати введенням у реакційну суміш каталізаторів, які викликають виникнення реакційноздатних іонів чи радикалів, що дозволяє провести потрібні окисно-відновні реакції. Поширеним видом каталітичних реакцій є спряжені, з яких найбільш поширеною у очистці води є реакція окиснення пероксидом водню різних органічних забруднень (бензоли, феноли та ін.) у присутності розчиненої солі заліза (II), наприклад $FeSO_4$, яка відіграє роль каталізатора (відома, як реакція Фентона).

Найбільш узагальнюючими матеріалами по теоретичному та прикладному використанню Eh в різних галузях є роботи Захар'євського М.С., Нікольського Б.П., Пальчевського В.В. з співавторами [29; 30]. На даний час регулювання процесами окиснення-відновлення досить широко використовується в аналітичній хімії для аналізів водних розчинів, в хімічній технології для отримання різних речовин. В цих випадках процеси регулювання окисно-відновними властивостями розглядаються тільки з точки зору штучно приготовлених розчинів, властивості яких заздалегідь задаються.

Окисно-відновний потенціал (редокс-потенціал) Eh широко використовується у різних галузях промисловості для



дослідження окисно-відновних процесів. Оксредметрія є на даний час одним з важливим методів фізико-хімічних досліджень. Зокрема, у хімії цей параметр застосовується для вивчення протолітичних та каталітичних процесів, комплексоутворення різних хімічних сполук, для оцінки форми існування різних сполук в залежності від pH та Eh за допомогою термодинамічних діаграм «потенціал-pH» (діаграм М. Pourbaix), а також у колоїдних системах [23; 24]. Вимірювання величини Eh практикується у медицині, фізіології, біології, ґрунтознавстві, геохімії для оцінювання окисно-відновних характеристик рідких та твердих середовищ [29; 30].

Вимірювання величини Eh застосовується у таких галузях промисловості, як хімічна, фармацевтична, текстильна, целюлозно-паперова, у гідрометалургії, виноробстві, під час санітарно-гігієнічних досліджень та інших областях науки та виробництва. У цих галузях Eh використовується для контролю співвідношення окислених та відновлених форм речовини у розчинах із заздалегідь сформованим складом та концентраціями складових компонентів з метою проведення технологічного процесу у заданому напрямку, коригування стану виробничих середовищ, селективного отримання цінних компонентів та хімічних речовин під час проведення окисно-відновних реакцій.

Використання величини Eh набирає поширення у галузях, пов'язаних з мікробіологічними дослідженнями і процесами. Так встановлено, що величина Eh впливає на формування штамів мікроорганізмів, може гальмувати або інтенсифікувати їх життєдіяльність і тим самим регулювати кількість мікроорганізмів різного виду та впливати на характер біохімічних процесів у мікробіології (зокрема при виготовленні лікарських препаратів), виноробстві, виробництві спирту, ряду харчових продуктів (сирів, молочних продуктів, напоїв), оцінки стану ґрунтів, пов'язаних із життєдіяльністю бактерій, процесу біологічного очищення стічних вод тощо. Це дозволяє проводити автоматизований лабораторний та технологічний контроль за станом виробництва продуктів з метою підтримання значень окисно-відновного потенціалу, необхідних для



оптимальних умов протікання хімічних і бактеріологічних процесів [26; 29; 38].

Відносно реальних водних систем найбільш значні роботи в цьому напрямку зроблені у технології збагачення корисних копалин [31]. У технології очищення стічних вод найбільш відомим є застосування величини E_h середовища для контролю та регулювання процесів відновлення шестивалентного хрому та окиснення простих ціанідів за допомогою активного хлору [32; 33]. Більш поширеним є використання термодинамічних розрахунків для оцінки форми знаходження деяких речовин у природних та стічних водах, зокрема, при знезалізованні та деманганзації природної води, вилученні сірководню [34], для оцінки потенціалу окисників і відновників та концентрації залишкового активного хлору [35-37], для аналізу впливу редокс-потенціалу на форми знаходження мікроорганізмів в побутових стічних водах при їх біологічному очищенні [38].

Однак технологія практичного регулювання окисно-відновним потенціалом не набула широкого розповсюдження. Це пов'язано із наявністю в стічних водах широкого спектру забруднень, концентрації яких можуть коливатись у широких межах, що значно утруднює прогнозування і розрахунки можливої зміни E_h ; негативним впливом різних хімічних компонентів води, а також самих реагентів на фіксацію зміни E_h при очищенні; відсутністю до недавнього часу надійного промислового інструментарію для вимірювання цієї величини; відсутністю достатньо обґрунтованих технологічних схем введення хімічних реагентів для регулювання величини E_h , особливо при побічній або додатковій реагентній зміні рН стічної води. Крім того, стримує широке впровадження регулювання і контролю величини E_h в реальні технології очищення стічних вод недостатній аналіз основних факторів, якими можна впливати на зміну E_h при очищенні стічних вод в залежності від їх фізико-хімічного складу, характеристик реагентів, параметрів процесу.

Значну негативно роль при використанні величини E_h відіграло також те, що ряд категорій промислових стічних вод є



хімічно незворотними системами. У таких водних системах або у зворотних системах з дуже малою концентрацією речовин активність електронів не буде сталою. Оскільки ці водні системи є незабуференими, то величина E_h таких середовищ може значно мінятись в залежності від вводу незначної кількості окисників чи відновників і важко приходить до рівноважного стану. Зокрема, до них можна віднести водні розчини аналогічні по характеристикам дистильатам чи конденсатам, наприклад, що утворюються у промивних операціях із деіонізованою водою. Для них окисно-відновний потенціал може бути невизначеним і його практично не можна використовувати для характеристики окисно-відновних властивостей водного середовища. Зокрема, значну дискусію визвало намагання використати величину E_h для характеристики водних систем в теплоенергетиці [39;40]. Крапку у цій дискусії поставив Сирота А.М. [41], який показав, що у цих випадках не можна користуватись величиною E_h , як «інтегральним показником» корозійної агресивності середовища.

В той же час, Шульц М.М., Писаревський А.М., Полозова І.П. показали, що при наявності у воді зворотних систем в них встановлюється стала концентрація електронів і сталий окисно-відновний потенціал [26]. Такі водні системи є буферними у окисно-відновному відношенні. До таких буферних редокс-систем можна віднести сильнозабруднені металовмісні стічні води (концентрати та електроліти), що мають більш-менш високу концентрацію різних солей. Це дозволяє використовувати потенціал E_h безпосередньо як термодинамічний параметр при вивченні взаємодії різних речовин у розчинах в процесі їх очищення.

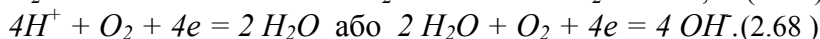
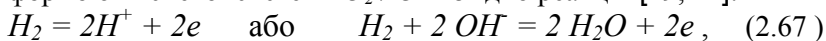
В цих роботах також відмічається, що в більшості випадків у водних середовищах складного, хімічно недостатньо визначеного складу, а також в середовищах, що вмішують малозворотні системи, окисно-відновний потенціал може набувати досить стабільного значення, оскільки в них протікають, хоча і повільно, окисно-відновні процеси. Такий потенціал не відповідає рівновазі ні одній з окисно-відновних



систем і буде визначатись кінетичними факторами. Однак цей потенціал є достатньо стабільним, більш-менш стаціонарним і має значення фізико-хімічного чи технологічного параметру, величина якого в значній мірі визначає протікання окисно-відновних процесів у водному середовищі. В результаті при дозуванні реагентів на деякому відрізку часу в середовищі встановлюється відносно стаціонарний стан величини E_h , що надає можливість за допомогою величини E_h проводити регулювання окисно-відновними процесами, зокрема при фізико-хімічному очищенні металовмісних багатокомпонентних стічних води.

2.3. Взаємозв'язок між активною реакцією та окисно-відновним потенціалом

Зміна окисно-відновного потенціалу системи Ox / Red металовмісної стічної води може бути наслідком не тільки реакції речовин між собою, але також результатом прямої окисно-відновної взаємодії компонентів системи з водою [24; 25]. Можливість такої взаємодії обумовлена тим, що вода володіє особливою окисно-відновною "амфотерністю", оскільки вміщує окисник H^+ і відновник OH^- . Перший з них є окисленою формою водневої системи H^+ / H_2 , а другий – відновленою формою кисневої системи O_2 / OH^- згідно реакцій [19; 42]:



Рівноважний потенціал для водневої системи визначається рівнянням водневого електроду:

$$E = \frac{RT}{2F} \lg \frac{[H^+]^2}{P_{H_2}} = \frac{RT}{F} \lg [H^+] - \frac{RT}{2F} \lg P_{H_2} \quad (2.69)$$

або при нормальних умовах:

$$E = 0.059 \lg [H^+] = -0.059 \text{ pH}. \quad (2.70)$$

Відповідно рівноважний потенціал для кисневої системи визначається рівнянням кисневого електроду:



$$E = E_0 + \frac{RT}{4F} \lg \frac{[H^+]^4 P_{O_2}}{[H_2O]^2} = E_0 + \frac{RT}{F} \lg P_{O_2} + \frac{RT}{F} \lg [H^+] \quad (2.71)$$

або при нормальних умовах:

$$E = 1,23 + 0,059 \lg [H^+] = 1,23 - 0,059 pH. \quad (2.72)$$

Як видно з наведених рівнянь, зміна величини рН на одну одиницю призводить до протилежної зміни величини Ен на 0,059 В.

Діаграма "потенціал - рН" для водної системи показує, що вода термодинамічно стійка тільки в області, що обмежується лініями, які відповідають рівнянням (2.70) та (2.72). При потенціалах водної системи нижче лінії (2.70) повинен протікати процес розкладу води з виділенням із водної фази газоподібного водню. В результаті падає концентрація водневих іонів (окислювальних частинок), рН середовища збільшується і, як наслідок, потенціал Ен зміщується в область термодинамічної стійкості води з одночасним припиненням виділення водню. І навпаки, при потенціалах водної системи вище лінії (2.72) повинен протікати процес виділення газоподібного кисню.

Оскільки вода може розкладатись на кисень та водень



то її нейтральність з точки зору окисно-відновної взаємодії можлива при умові:

$$2P_{O_2} = P_{H_2}, \text{ або } E_{O_2} = E_{H_2}. \quad (2.74)$$

Звідси:

$$\lg P_{H_2} = \lg P_{O_2} + \lg 2 = \lg P_{O_2} + 0,30. \quad (2.75)$$

Враховуючи рівняння потенціалів водневого та кисневого електродів згідно рівнянь (2.69) та (2.71) і з врахуванням (2.74) та (2.75), отримаємо

$$E_{H_2} = -0,0591pH - 0,0295 \lg P_{H_2}; \quad (2.76)$$

$$E_{O_2} = 1,23 - 0,0591pH + 0,0147 \lg P_{O_2}. \quad (2.77)$$

Підставляючи рівняння (2.75) в рівняння (2.76) отримаємо

$$E_{H_2} = -0,0591pH - 0,0295 (\lg P_{H_2} + 0,30). \quad (2.78)$$



При окисно-відновній рівновазі потенціали кисневого та водневого електродів рівні

$$\begin{aligned} -0,0591pH - 0,0295 \lg P_{O_2} - 0,0295 * 0.30 &= 1,23 - 0,0591pH \\ + 0,0147 \lg P_{O_2}, \end{aligned} \quad (2.79)$$

звідки

$$\lg P_{O_2} = -28,3 \text{ та } \lg P_{H_2} = -27,73. \quad (2.80)$$

Підставляючи значення (2.75) у рівняння (2.76) можна отримати рівняння, що зв'язує рН і E_h нейтральної води з точки зору окисно-відновної взаємодії при температурі 25°C

$$E_h = +0,818 - 0,0591pH. \quad (2.81)$$

Вище лінії потенціалів, що описані рівнянням (2.81), розміщена область, в якій вода має окисні властивості, нижче – відновні (див. рис. 2.10). При рН=7 величина E_h нейтральної води буде дорівнювати:

$$E_{h_n} = +0,404 \text{ В}. \quad (2.82)$$

Тоді теоретичними параметрами "абсолютно" нейтральної води будуть рН=7,0 і $E_h=+0,404 \text{ В}$ (рис. 2.10, точка А), а саму діаграму "потенціал - рН" для стічної води можна умовно розділити на чотири області.

Як видно з рівнянь (2.76 та 2.79) зміна величини рН на одну одиницю призводить до протилежної зміни величини E_h на 0,059 В. Це дозволяє впливати на перебіг різних окислювально-відновних реакцій тільки за рахунок зміни величини рН без додаткового уведення у воду окисників та відновників або штучно цим самим підсилювати дію цих реагентів без додаткового їх уведення у стічну воду.

Експериментальні дані показують, що в реальних металомісних стічних водах тривалий час можуть існувати окисно-відновні системи, які мають потенціал, котрий виходить за межі області термодинамічної стійкості води. Так, при окисленні забруднюючих домішок, зокрема ціанідів, заліза(II), у нейтральному середовищі у реальних умовах на протязі декількох годин може існувати активний хлор (наприклад, іон гіпохлориту OCl^- , іон $Cr_2O_7^{2-}$) та інші речовини, потенціал яких виходить за верхню межу області термодинамічної стійкості води. Це пов'язано з тим, що при потенціалах, близьких до меж



термодинамічної стійкості води, внаслідок кінетичної загальмованості окисно-відновні процеси з участю молекулярного кисню ідуть вкрай повільно, що дозволяє на практиці отримувати розчини з потенціалами, що дещо виходять за верхню межу цієї області.

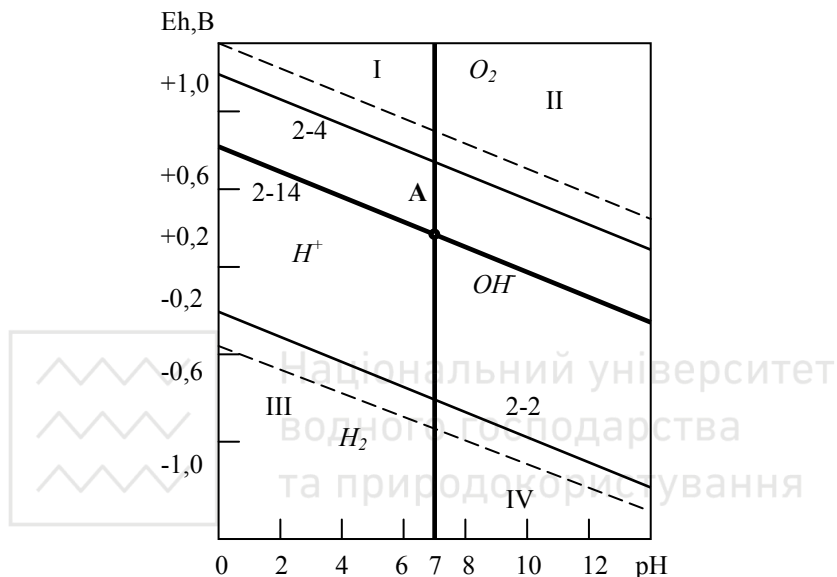


Рис. 2.10. Діаграма характеристики стічної води по значеннях pH і Eh:

I – кисле і окисне середовище; II – лужне і окисне середовище;

III – кисле і відновне середовище; IV – лужне і відновне середовище

В свою чергу, молекулярний водень, як відновник, ще в більший мірі кінетично інертний у реакціях окиснення-відновлення, ніж кисень. Так, барботування воднем стічної води, що вміщує залізо(III) та деякі інші окисники, на протязі тривалого часу не призводить до яких-небудь помітних змін концентрацій окисно-відновних компонентів. Це пояснюється тим, що обидві розглянуті редокс-системи відносяться до таких, в яких електронний переніс супроводжується корінною перебудовою координаційної сфери і, як наслідок, обумовлює мізерні швидкості гомогенного електронного обміну.



Сукупність експериментальних даних свідчить про те, що реальні межі термодинамічної стійкості води приблизно на 0,4-0,5 В ширше у кожную сторону (рис. 2.10) позначені пунктирними лініями), ніж розраховані теоретично по рівняннях (2.75) і (2.77) [26]. Це дозволяє в реальних умовах проводити у стічних водах такі окисно-відновні процеси, які теоретично неможливі. Зрозуміло, що досить довга стабільність розчинів, що мають потенціал E_h , який виходить за межі термодинамічної стійкості води неможливий, оскільки з часом вода повільно розкладається з виділенням кисню чи водню і зниженням потенціалу E_h в область термодинамічної стійкості води. Так, з часом хлорована вода втрачає свою окисну здатність в зв'язку з відновленням активного хлору до хлоридів за рахунок утворення молекулярного кисню.

По цих причинах згідно рівнянь (2.74) та (2.76) не можна отримати воду з безкінечно високими чи низькими значеннями потенціалу E_h при концентраціях (Ox) чи (Red), що дорівнюють нулю. Навіть при повному вилученні кисню чи водню або уведенні окисників (відновників) у водну систему при виході потенціалу за межі термодинамічної стійкості води вона почне розкладатись з утворенням газоподібних кисню чи водню, або з утворенням відповідних концентрацій відновників (окисників), що призведе до зміщення потенціалу E_h до стабільних значень. Це пояснюється також тим, що у реальних умовах при очищенні води навіть при уведенні любого водного розчину окисника чи відновника вони у своєму складі мають деяку, хоча і малу, концентрацію відповідно відновника чи окисника. Тим більше, при очищенні води неможливо повністю вилучити водень чи кисень із водної фази.

Величини pH та E_h є основними показниками, які фактично визначають форму знаходження речовини у стічній воді. Графічно такий взаємозв'язок у вигляді термодинамічних діаграм "потенціал - pH " відобразив М. Пурбе [24]. На цих діаграмах за допомогою рівнянь окисно-відновних реакцій нанесені межі існування різних форм речовини у водній фазі у координатах E_h - pH . Діаграми побудовані для різних



співвідношень концентрацій окисленої та відновленої форм елементів $[Ox]/[Red]$ у розчині.

Діаграми показують залежності зворотних електродних потенціалів окислювально-відновних реакцій від величини активної реакції середовища для реально встановлених рівноваг з участю електронів (вертикальні лінії); іонів H^+ чи OH^- (горизонтальні лінії); як електронів, так і H^+ чи OH^- (похилі лінії). Діаграми дозволяють оцінити термодинамічну стабільність водної системи, передбачити напрямок протікання в рідині будь-якої реакції, судити про поведінку в розчині як мінеральних, так і складних органічних сполук. Зсув рН і Еh змінює фазово-дисперсний стан та форму знаходження речовини у стічній воді. Це дає можливість використання діаграм Пурбе для раціонального вибору методів очищення стічної води від різних забруднюючих речовин з використанням класифікації процесів обробки води по ступеням дисперсності домішок.

Необхідно відмітити, що використання діаграм "потенціал - рН" для оцінки стану знаходження речовини у стічній воді та вибору методів очищення води більш повніше та глибше відображає можливий перебіг хімічних реакцій, ніж звичайні залежності стану речовин від величини рН, які на даний час широко використовуються у технології очищення води.

Наприклад, для сірководню, який досить часто використовується для глибокого осадження іонів важких металів, залежність форми його знаходження від рН показує тільки три сполуки: у сильно лужному при рН > 13 переважно у вигляді сульфідів S^{2-} ; в нейтральному та лужному при рН від 7 до 13 переважно у вигляді гідросульфідів HS^- , а в кислому при рН нижче 7 переважно у вигляді вільного сірководню H_2S [43]. Порівняння цієї графічної залежності з діаграмою "потенціал - рН" [23] для сірки, показує, що залежність від рН справедлива тільки для величин Еh від 0,0 до (-0,8) В, тобто для відновлювального середовища. При підвищенні Еh водної системи можливі інші форми знаходження сірковмісних речовин у воді. Так, при потенціалах від (-0,4) до (+0,4) В у



кислому середовищі ці речовини переважно знаходяться у вигляді вільної сірки, а в кислому, нейтральному та лужному середовищі при E_h більших, ніж $(-0,7 - +0,4)$ В у вигляді стабільних сульфат-іонів.

Як приклад, з метою обґрунтування використання різних методів супутньої очищення металовмісних стічних вод від азотвміщуючих сполук проаналізуємо діаграму Пурбе для системи "азот - водний розчин" [23]. Азотвміщуючі сполуки широко застосовуються у гальванічних та інших виробництвах, які є джерелом утворення металовмісних багатокомпонентних стічних вод. Вони можуть утворювати із більшістю металів стабільні, зокрема аміакатні комплекси, руйнування яких є передумовою ефективного осадження важких металів різними реагентами. На представленій діаграмі (рис. 2.11) суцільні лінії розділяють області гомогенної рівноваги між різними формами азоту в розчині, а пунктирні - області гетерогенної рівноваги між розчином і газом.

Відомо, що при очищенні стічних вод в аеробних умовах білковий азот в результаті амоніфікації розкладається до азоту амонійних солей. Для окиснення іону амонію в нітрити та нітрати, у відповідності з діаграмою, E_h води необхідно підвищити до позитивних значень (область вище лінії 5). В практиці очищення це здійснюється аерацією стічної рідини повітрям, яке не тільки підвищує E_h до значень $0,3...0,5$ В (найбільш оптимальних для функціонування нітрифікуючих бактерій [30]), але і є акцептором водню та інших проміжних відновлювальних сполук – продуктів життєдіяльності мікроорганізмів [44; 45].

Іон амонію може бути також окислений та переведений в газоподібний стан у вигляді N_2 , N_2O , NO при потенціалах, що знаходяться вище лінії 31. В свою чергу, денітрифікація NO_3^- , NO_2^- , HNO_2 з вилученням тих же газів можлива при зниженні E_h нижче потенціалів, що відмежовані лінією 14. Перший випадок реалізується введенням в рідину окисників, наприклад хлору [46-48]; другий - здійснюється при обмеженому доступу кисню, або в присутності метанолу [49;50].



Деяке розповсюдження в практиці очищення стічної води від амонійного азоту з високою концентрацією отримав метод підключення з наступною віддувкою аміаку [51]. Суть даного методу полягає в тому, що при збільшенні величини активної реакції води до рН 9,3...9,5 (область, що обмежена лініями 2 та 5) іони амонію дисоціюють з утворенням газоподібного аміаку. При необхідності фіксації азоту в рідині слід передбачити, що у відповідності з діаграмою Пурбе, газоподібні форми азоту можна відновлювати до амонію чи окислювати до нітратів. Даний процес рекомендується здійснювати в діафрагменому електролізері при барботуванні католіту і аноліту азотом чи повітрям, що містить азот [52, 53].

Необхідно відмітити, що використання діаграм "потенціал - рН" для оцінки стану знаходження речовини у стічній воді та вибору методів очищення води більш повніше та глибше відображає можливий перебіг хімічних реакцій, ніж звичайні залежності стану речовин від величини рН, які на даний час широко використовуються у технології очищення води. Наприклад, для сірководню, який досить часто використовується для глибокого осадження іонів важких металів, залежність форми його знаходження від рН показує тільки три сполуки: у сильно лужному при рН > 13 переважно у вигляді сульфідів S^{2-} ; у нейтральному та лужному при рН від 7 до 13 переважно у вигляді гідросульфідів HS^- , а у кислому при рН нижче 7 переважно у вигляді вільного сірководню H_2S [34].

Порівнюючи цю графічну залежність з діаграмою "потенціал - рН" [23] для сірки, можна відзначити, що залежність від рН справедлива тільки для величин Е_h від 0,0 до (-0,8) В, тобто для відновлювального середовища. При підвищенні Е_h водної системи можливі інші форми знаходження сірковмісних речовин у воді. Так, при потенціалах від (-0,4) до (+0,4) В у кислому середовищі ці речовини переважно знаходяться у вигляді вільної сірки, а у кислому, нейтральному та лужному середовищі при Е_h більших, ніж (-0,7...+0,4) В у вигляді стабільних сульфат-іонів. Тобто, аналіз стану речовини у стічній воді в залежності від реальних параметрів стічної води за допомогою термодинамічних діаграм



“потенціал-рН” дозволяє оцінити найбільш ефективно застосування різних реагентів для осадження важких металів або спрогнозувати можливу зміну форми забруднюючого компоненту в залежності від зміни рН та Eh водного середовища.

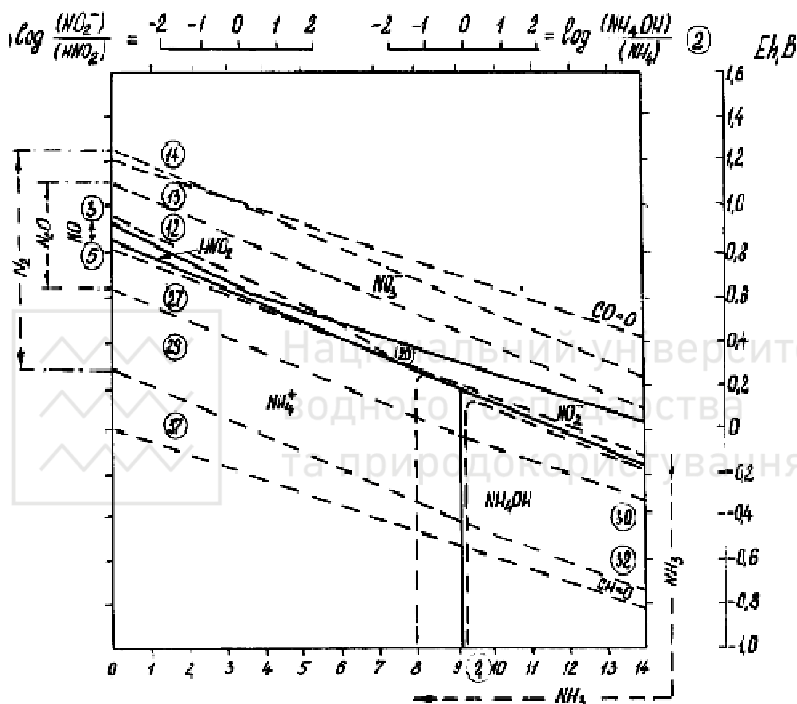


Рис. 2.11. Діаграма стану системи “азот-водний розчин” [23]

Тобто, аналіз стану речовини в стічній воді в залежності від реальних параметрів стічної води за допомогою термодинамічних діаграм “потенціал-рН” дозволяє оцінити найбільш ефективно застосування різних реагентів для осадження важких металів або спрогнозувати можливу зміну форми забруднюючого компоненту в залежності від зміни рН та Eh водного середовища.



Параметри рН та Eh впливають на самі різноманітні сторони фізико-хімічних процесів, що протікають при очищенні води від різних забруднень. Ці параметри є основними показниками, які фактично визначають форму та фазово-дисперсний стан речовини у стічній воді. Так, процеси окиснення, відновлення, дисоціації, комплексоутворення потребують зміни рН та Eh, оскільки цим самим можна змінювати потенціал, напрямок та швидкість хімічних реакцій, окисно-відновну здатність речовин, міцність комплексних сполук [28; 54-58].

Такі методи очищення води, як осадження, флотація, фільтрування, адгезія, сорбція, коагуляція, флокуляція, також в значній мірі залежать від величини цих параметрів. Це пояснюється тим, що зміна величин рН та Eh дозволяє впливати на величину добутку розчинності малорозчинних сполук, заряд колоїдних частинок, пластівців коагулянту, змінює швидкість коагуляції та гідролізу гідроксидів важких металів і глибину їх осадження.

Таким чином, параметри рН та Eh істотно впливають на самі різноманітні сторони фізико-хімічних процесів, що відбуваються в гетерогенних і гомогенних водних системах, регулювання яких дозволяє цілеспрямовано здійснювати процеси очищення стічних вод від важких металів.

2.4. Реагенти для регулювання рН та Eh стічних вод

Для зміни рН металовмісних стічних вод можуть застосовуватись кислоти і луги, які мають як малу (гідроксиди натрію, калію, вапно, сірчана, соляна, азотна кислоти), так і велику (карбонати і гідрокарбонати, вуглекислота, аміак) буферність. Найбільш розповсюдженими реагентами для підлужування є вапно і гідроксид натрію, значно рідше карбонат натрію. У цих випадках реалізується зміна рН згідно кривих, наведених у таблиці 2.1. У виключних випадках при невеликих витратах стічної води можуть застосовуватись гідроксиди і карбонати калію, магнію, аміак [59; 63]. Підвищувати рН середовища можна також за допомогою цементу, шлаків



сталеплавильного і ферохромового виробництва, ацетиленових станцій, хімводоочистки [64; 65]. Крім того, кислі стічні води нейтралізують доломітом, вапняком, магнезитом, мармуром, кусковою крейдою. Для зниження агресивності води у ряді випадків застосовують суспензію крейди, природні і синтетичні магномаси [60-62]. Підкислення стічної води проводять сірчаною, соляною, азотною, а також іноді технічною оцтовою кислотою [37; 62; 66]. У ряді випадків при очищенні води від органічних та інших сполук застосовують фосфорну і арілалкілсульфонову кислоти [67]. Досить перспективним є застосування для зниження рН середовища діоксиду вуглецю та димових газів [68; 69]. При використанні відходів виробництва взагалі неможливо спрогнозувати характер зміни рН, оскільки їх точний склад у більшості випадків невідомий.

Для вилучення іонів важких металів із металовмісних багатокомпонентних стічних вод найдоцільніше застосування сильних кислот і лугів, оскільки у цьому випадку головним є не зміна кислотності або лужності води, а досягнення потрібного значення рН. Використання кислот і луг з великою буферністю призводить до значної перевитрати реагентів, а у деяких випадках робить неможливим досягнення потрібного значення рН.

Для регулювання величини E_h найбільш поширеними реагентами-відновниками та окисниками є наступні (табл. 2.4 і 2.5). Ці реагенти можна характеризувати за допомогою стандартного потенціалу E_{h0} , а також окислювально-відновної здатності, тобто кількості реагенту, що може витрачатись на реакцію окиснення чи відновлення. Остання величина є безрозмірною і залежить від молекулярної маси реагенту, атомної маси відновного чи окислювального елементу, кількості електронів, що приймають участь у електродній реакції. Крім того, окисники та відновники мають різні хімічні властивості по відношенню до домішок водних систем, що потребує індивідуального підходу до вибору реагентів.

Серед окисників найбільш високим потенціалом володіє озон, пероксид водню, двоокис хлору, найнижчим - кисень [70]. Найбільша окислювальна здатність у кисню, двоокису хлору,



озону, газоподібного хлору, найнижча - у гіпохлориту натрію та кальцію, хлорного вапна [71-73]. Для окиснення забруднень найчастіше використовують хлорвмісні реагенти, які при очищенні води можуть приймати участь у реакціях окиснення і заміщення. Так, хлор, хлорноватиста кислота, гіпохлорит натрію легко вступають у взаємодію з аміаком, амонійними солями з утворенням хлорамінів, а при реакціях з фенолами, деякими органічними та іншими домішками можуть утворюватись токсичні та пахучі тригалометани, хлороформ, хлорфеноли, хлорціани. Діоксид хлору такі продукти не утворює і має більш високу дезодоруючу та бактерицидну дію. Однак хлорування води, що вміщує поверхнево-активні речовини, нафтопродукти, пестициди не дає відчутного ефекту, або призводить до утворення більш токсичних продуктів.

Перманганат калію найбільше використовується для очищення води від органічних продуктів біологічного походження, сірковмісних речовин, заліза, марганцю, а також деяких органічних сполук (алкилів, спиртів, альдегідів, гліколів та ін.) [72, 75]. Продукт відновлення перманганату калію - двоокис марганцю - має сорбційну і коагулюючу дію, а також служить каталізатором окиснення деяких речовин іншими окисниками (киснем, пероксидом водню, озоном).

Значні перспективи має використання екологічно "чистих" окисників, до яких можна віднести пероксид водню, озон, кисень [72]. Особливе значення для окиснення домішок при очищенні природних вод має озон [75; 76]. Цей окисник руйнує більшість органічних домішок природного та біологічного походження, зокрема кренові та апокренові кислоти, що надають воді високу кольоровість, без утворення кінцевих канцерогенних продуктів. При деструкції домішок антропогенного та промислового походження (ПАР, сполук фенольного характеру, нафтопродуктів, роданідів, ціанідів та ін.) найбільший ефект досягається при використанні каталізаторів та доочищення активованим вугіллям. Однак процес окиснення озоном уповільнюється при наявності карбонатів, а у лужному середовищі його розпад значно



Таблиця 2.4

Хімічна характеристика основних технологічних відновників

Хімічна формула	E^0 , В	Хімічна реакція окиснення відновника	Потенціал реакції	Середовище, реакції
$FeSO_4$	-0,56	$Fe^{2+} - e \rightarrow Fe^{3+}$	$E = E_0 + 0.059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$	кисле лужне
Fe^0	-0,441 -0,036	$Fe^0 - 2e \rightarrow Fe^{2+}$ $Fe^0 - 3e \rightarrow Fe^{3+}$	$E = E_0 + 0.0295 \lg [Fe^{2+}]$ $E = E_0 + 0.0295 \lg [Fe^{3+}]$	кисле
Na_2SO_3	-0,93	$SO_3^{2-} + 2OH^- - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + H_2O$ $SO_3^{2-} + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_3^{2-}][OH^-]^2}$ $E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[SO_4^{2-}]}{[SO_3^{2-}][H^+]^2}$	нейтральне кисле
Na_2HSO_3	-0,93	$SO_3^{2-} + H_2O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 2H^+$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[SO_4^{2-}][H^+]^2}{[SO_3^{2-}]}$	нейтральне кисле
$Na_2S_2O_5$	-	$S_2O_5^{2-} + 3H_2O - 2e \rightarrow 2SO_4^{2-} + 6H^+$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[SO_4^{2-}]^2 [H^+]^6}{[S_2O_5^{2-}]}$	кисле



продовження табл. 2.4

$Na_2 S_2 O_4$	-	$S_2 O_4^{2-} + 4H_2 O - e \rightarrow 2SO_4^{2-} + 8H^+$	$E = E_0 + 0.059 \lg \frac{[SO_4^{2-}]^2 [H^+]^8}{[S_2 O_4^{2-}]}$	кисле
$Na_2 S$	-0,48	$S^{2-} - 2e \rightarrow S$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{1}{[S^{2-}]}$	лужне кисле
SO_2	-	$SO_2 + 2H_2 O - 2e \rightarrow SO_4^{2-} + 4H^+$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[SO_4^{2-}]^2 [H^+]^4}{[SO_2]}$	кисле
$N_2 H_4$	-1,16	$N_2 H_4 + 4OH^- - 4e \rightarrow N_2 + 4H_2 O$	$E = E_0 + 0.0148 \lg \frac{[N_2]}{[N_2 H_4][OH^-]^4}$	Нейтрал -льне лужне
$H_2 O_2$	+0,68	$H_2 O_2 - 2e \rightarrow O_2 + 2H^+$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[O_2]}{[H_2 O_2]} \frac{[H^+]^2}{[H_2 O_2]}$	кисле
	+2,0	$H_2 O_2 + 2OH^- - 2e \rightarrow O_2 + 2H_2 O$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[O_2]}{[H_2 O_2][OH^-]^2}$	лужне
H_2	0,0	$H_2 - 2e \rightarrow 2H^+$	$E = 0.0295 \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]}$	кисле
		$H_2 - 2e + 2OH^- \rightarrow 2H_2 O$	$E = 0.0295 \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]} k_w^2$	лужне

Примітка: Вт – теоретична відновлювальна здатність реагенту, Вр – відновлювальна здатність товарного реагенту



Таблиця 2.5

Хімічна характеристика основних технологічних окисників

Хімічна формула	E^0 , В	Хімічна реакція відновлення окисника	Потенціал реакції	Середовище
Cl_2	+1,36	$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$	сильно-кисле
	+1,50	$HOCl + H^+ + 2e \rightarrow Cl^- + H_2O$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[HOCl][H^+]}{[Cl^-]}$	слабо-кисле
	+0,906	$OCl^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[OCl^-]}{[Cl^-][OH^-]^2}$	нейтральне, лужне
$NaOCl$	+0,906	$OCl^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[OCl^-]}{[Cl^-][OH^-]^2}$	нейтральне, лужне
$Ca(OCl)_2$	+0,906	$OCl^- + H_2O + 2e \rightarrow Cl^- + 2OH^-$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[OCl^-]}{[Cl^-][OH^-]^2}$	Нейтральне, лужне
ClO_2	+1,50	$ClO_2 + 4H^+ + 5e \rightarrow Cl^- + 2H_2O$	$E = E_0 + 0.0118 \lg \frac{[ClO_2][H^+]^4}{[Cl^-]}$	кисле
	+0,85	$ClO_2 + 2H_2O + 5e \rightarrow Cl^- + 4OH^-$	$E = E_0 + 0.0118 \lg \frac{[ClO_2]}{[Cl^-][OH^-]^4}$	нейтральне, лужне



продовження табл. 2.5

$KMnO_4$	+0,58	$MnO_4^- + 2H_2O + 3e \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$	$E = E_0 + 0.0197 \lg \frac{[MnO_4^-]}{[MnO_2][OH^-]^4}$	нейтра льне, лужне кисле
	+1,51	$MnO_4^- + 8H^+ + 5e \rightarrow Mn^{2+} + 4H_2O$	$E = E_0 + 0.0118 \lg \frac{[MnO_4^-][H^+]^8}{[Mn^{2+}]}$	
H_2O_2	+1,77	$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \rightarrow 2H_2O$		кисле
	+1,24	$H_2O_2 + 2OH^- + 2e \rightarrow 2H_2O + 2O^{2-}$	$E = E_0 + 0.0295 \lg [H_2O_2][H^+]^2$	лужне
O_3	+2,07	$O_3 + 2H^+ + 2e \rightarrow O_2 + H_2O$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[O_3][H^+]^2}{[O_2]}$	кисле
	+1,24	$O_3 + H_2O + 2e \rightarrow O_2 + 2OH^-$	$E = E_0 + 0.0295 \lg \frac{[O_3]}{[O_2][OH^-]^2}$	нейтра льне, лужне
O_2	+1,23	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	$E = E_0 + 0.0148 \lg [O_2][H^+]^4$	кисле
	+0,82	$O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$	$E = E_0 + 0.0148 \lg [O_2][H^+]^4$	нейтра льне
	+0,40	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$	$E = E_0 + 0.0148 \lg \frac{[O_2]}{[OH^-]^4}$	лужне

Примітка: O_t – теоретична окислювальна здатність реагенту, O_p – окислювальна здатність товарного реагенту



прискорюється, особливо при наявності катіонів перемінної валентності, активованого вугілля, силікагелю, тощо.

Кисень є досить інертним окисником [37; 75; 77]. Найбільш доцільно його використання у комбінації з каталізаторами (активованим вугіллям, промотованими металами перемінної валентності, графітом) для деструкції легкоокислюючих домішок, зокрема сульфідів, сульфітів, меркаптанів, ароматичних амінів, фенолів, особливо при підвищених тиску (0,2-0,8 МПа) та температурі (від 60-80 до 100-120°С) [186].

Серед екологічно "чистих" окисників пероксид водню має ряд технологічних переваг, головна з яких можливість обробки води у широкому діапазоні рН та температури [37; 72; 75]. Озон та кисень мають обмежену розчинність у воді, особливо при підвищених температурах, що утруднює його використання для очищення стічних вод з високими концентраціями забруднюючих домішок [184; 185]. Крім того, останні дослідження показують, що при обробці води озоном можливе утворення токсичних домішок – епоксидів, а при уведенні діоксиду хлору – хлоратів [78]. По хімічним властивостям пероксид водню займає проміжне становище між киснем і водою і тому має окислювально-відновну амфотерність [72; 183]. Окислювальна властивість пероксиду більш виражена у кислому середовищі, відновлювальна – у лужному. Пероксид водню бурно реагує з багатьма органічними забруднювачами (спиртами, гліколями, альдегідами, формальдегідом, бензолами та ін.), розкладаючи їх до вуглекислоти та води, а також окислює неорганічні сполуки (сірковмісними домішками, ціаніди, сульфідів, залізо). У розбавлених водних розчинах процес окиснення органіки прискорюється при використанні у якості каталізатору іонів заліза(II). Зокрема, деструкція аніонних ПАВ становить 40-95% катіонних – 75-80%, неіоногенних – 25-45%, барвників – до 90-98%. Однак при великих дозах пероксиду водню можливе значне підвищення температури води (до 50-70°С), що призводить до його розпаду і значного перевитрачання окисника.



Серед відновників найбільш низьким потенціалом володіє гідразин [37]. Досить низький потенціал мають сульфід та піросульфід натрію [79]. Значно більш високий потенціал у сульфиду натрію та пероксиду водню, але найслабкішим відновником є газоподібний водень. Найбільшою відновлювальною здатністю володіють гідразин, металічне залізо, пероксид водню, водень, а найнижчою – сульфат заліза(II) та сульфід натрію [37; 79; 80]. Підвищення відновлювальних властивостей можливе за допомогою залізо амонійних квасців, гідроборату натрію, фосфіту натрію [37].

При очищенні стічних вод асортимент речовин-відновників може бути значно розширений за рахунок використання відходів виробництва, а також деяких відпрацьованих рідких розчинів. Так, у якості реагентів-відновників можна використовувати травильні концентрати, воденьвмісні гази (коковий та продукти газифікації палива), мастильно-охолоджуючі рідини, деякі органічні відходи хімічного, нафтохімічного виробництв, машинобудування [79].

Відновлювальна здатність деяких органічних компонентів таких речовин [4] наведена у таблиці 2.6. Для її оцінки використовувались теоретичні та експериментальні значення ХПК таких відходів. Зокрема, теоретична потреба кисню (ТПК) для органічного продукту загальною формулою $C_aH_bO_cN_d$ розраховувалась таким чином:

$$ТПК = \frac{8(4a + b - 2c - 3d)}{M}, \quad (2.83)$$

де a, b, c, d – стехіометричні коефіцієнти, M – молекулярна маса речовини.

Порівняння даних, наведених у табл. 2.4 і 2.5 показує, що відновлювальна здатність органічних речовин на 1-3 порядку менша аналогічної величини для неорганічних реагентів і, таким чином, вони можуть застосовуватись для очищення води тільки від сильних окисників. У таких рідких відходах можуть знаходитись неорганічні елементи, які можуть бути каталізаторами редокс-процесів і прискорювати розпад органічних забруднюючих речовин, тим самим проводячи взаємне знешкодження стічних вод.



Таблиця 2.6

Відновлювальна здатність стічних вод деяких хімічних
виробництв

Найменування продукту хімічного промисловості	Хімічна формула цільового продукту	ТПК цільового продукту, г/кг	Відновлювальна здатність органічної речовини, г/г*10 ² продукту
Метанол	CH ₃ OH	0,16-1,75	3,5-37,8
Формальдегід	HCHO	0,42-2,1	9,0-37,8
Сірол	C ₆ H ₅ CH-CH ₂	2,34-5,13	50,6-110,9
Етілбензол	C ₆ H ₅ CH ₂ -CH ₃	1,89	40,8
Етіленгліколь	CH ₂ OH-CH ₂ OH	8,7	188,1
Ацетон	CH ₃ -C(=O) _{CH₃}	1,1	1,1

Відновлювальні реагенти використовуються для очищення стічних вод від сполук, які у відновленій формі є менш токсичними чи можуть бути легко вилученими із водної фази. В основному це домішки неорганічного походження: іони хрому(VI), кисень, сполуки активного хлору, азотвмісні речовини. Найбільше розповсюдження отримали сірковмісні відновники, особливо сульфїт та гідросульфїт натрію, які найчастіше використовуються у кислому середовищі, але при наявності сильних окисників (активного хлору) також у нейтральному середовищі. Піросульфїт натрію та двоокис сірки застосовується досить мало, при чому для досягнення потрібної повноти реакції відновлення за допомогою SO₂ потрібно сильноокисле середовище. Відновлювальні властивості сульфїду натрію використовується тільки як допоміжні при вилученні іонів важких металів. При цьому утворювані сульфїди металів є високодисперговані, тяжко седиментують, потребують великих доз коагулянтів та флокулянтів і досить часто призводять до збільшення забруднення води.

Сульфат заліза(II) може застосовуватись як у кислому, так і лужному середовищі. Металічне залізо, як відновник, використовується тільки у сильноокислому середовищі, або незалежно від pH середовища при розчиненні за допомогою електричного струму [81; 109] . Утворений у результаті реакції



відновлення гідроксид заліза(III) має сорбційну та коагулюючу здатність, що поліпшує процес очищення води.

Гідразин із-за його токсичності на даний час має досить обмежене застосування, в основному для знекиснення зворотної чи підпиточної води [37]. На відміну від інших відновників витрата гідразину значно менша, він не збільшує мінералізацію обробленої води, оскільки продуктами його окиснення є вода та елементарний азот.

Пероксид водню переважно виявляє відновлювальні властивості у лужному середовищі, під дією сильних окисників - у нейтральному та кислому, а окислювальні – у кислому [82]. Газоподібний водень слабоактивний і безпосередньо може взаємодіяти у нормальних умовах тільки з фтором [42; 83]. У ряді випадків він використовується для зниження корозійної активності зворотньої води. На даний час пероксид водню у водообробці застосовуються досить обмежено, а газоподібний водень практично не використовується, хоча ці реагенти мають досить широкі перспективи при очищенні стічних вод, які не підвищують мінералізацію водної фази.

Використання газів для регулювання окисно-відновного потенціалу є перспективним, оскільки вони не підвищують суттєво мінералізацію водної фази, не потребують складного дозувального обладнання. Для очищення металовмісних багатокомпонентних стічних вод доцільно застосовувати такі гази, як кисень, водень, озон, хлор та інші (табл. 2.7).

Розрахунки показують, що при розчиненні газів на підвищення Eh найбільший вплив мають хлор і озон, найнижчий – кисень; на зниження Eh – найбільший вплив має водень, найнижчий – діоксид сірки. Діоксид вуглецю впливає на підвищення Eh тільки за рахунок зниження рН середовища [122].

Експериментальні залежності зміни Eh розчинів при дозування різних газів, побудовані з виключенням впливу зміни рН середовища, показують, що незалежно від складу розчинів кисень практично не підвищує Eh середовища. Більш значно зростає Eh до $+(0,9-1,0)V$ при дозуванні хлору, особливо при підвищених концентраціях хлоридів (більше 0,02M). Водень



дозволяє дещо знизити Eh (на 0,15-0,25 В) розчину. У всіх випадках величина Eh не виходить за межі області термодинамічної стабільності води. Однак при одночасному впливу хлору і зниженні рН величина Eh може вийти за межі стабільності води на 0,1-0,15В.

Таблиця 2.7

Вплив газів на зміну Eh середовища

Газ	Рівняння Eh води	Розчинність, г/100 г води	Максимальна зміна Eh до величини, мВ
O_2	$Eh = 0.815 + 0.0148 \lg [O_2] [H^+]^4$	$4,34 \times 10^{-3}$	+ 0,401
O_3	$Eh = 1.24 + 0.0295 \lg \frac{[O_3] [H^+]^2}{[O_2]}$	$2,1 \times 10^{-3}$	+ 1,221
Cl_2	$Eh = 1.24 + 0.0295 \lg \frac{[O_3] [H^+]^2}{[O_2]}$ $Eh = 1.395 + 0.0295 \lg \frac{[Cl_2]}{[Cl^-]^2}$	0,716	+ 1,485
H_2	$Eh = 0.0295 \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2]}$	$1,6 \times 10^{-4}$	- 0,323
H_2S	$Eh = 0.14 + 0.0295 \lg \frac{[H^+]^2}{[H_2S]}$	0,378	- 0,246
SO_2	$Eh = 0.415 + 0.0148 \lg \frac{[SO_4^{2-}]^2 [H^+]^4}{[SO_2]}$	11,29	-0,077
CO_2	$Eh = - 0.059 pH$	0,169	+0,059 на 1 од. рН

Примітка: 1. При розрахунках умовно приймається, що при введенні газів концентрації інших компонентів і рН не змінюється;
2 – рН середовища дорівнює 7,0.



Перспективним є застосування електрохімічної обробки води в діафрагмовому та бездіафрагмовому електролізері з метою отримання газів для процесів окиснення-відновлення домішок. Зокрема, при обробці водних розчинів солей в бездіафрагмовому електролізері з нерозчинними анодами зміна E_h середовища незначна внаслідок взаємної нейтралізації окисників і відновників, що виділяються на аноді і катоді при змішуванні католіту і аноліту. При цьому навіть виділення активного хлору не дозволяє підвищити E_h середовища внаслідок виділення газоподібного водню. При обробці в діафрагмовому електролізері, який забезпечує розділення католіту і аноліту, найбільший вплив на підвищення E_h має хлор при незначній дії кисню. Водень має обмежений вплив на зниження E_h середовища, як слабкий відновник (рис. 2.12, 2.13). Порівняння якості електрохімічно обробленої води з природними водами, насиченими киснем і воднем показує, що значної різниці в зміні E_h середовища не спостерігається (табл. 2.8).

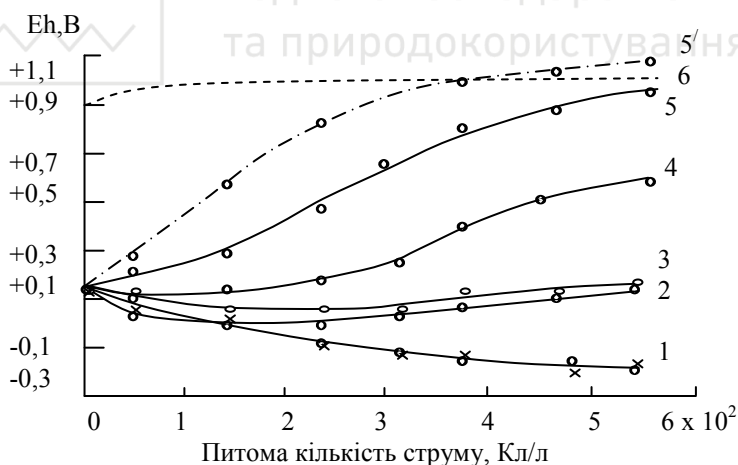


Рис. 2.12. Залежність зміни E_h (без впливу pH) аноліту (2-5) і католіту (1) від питомої кількості струму водних розчинів 0,001M (2), 0,005M (4), 0,02M (1,5) $NaCl$, 0,01M (1,3) Na_2SO_4 при обробці в діафрагмовому електролізері з графітовим анодом і неактивною (целофановою) діафрагмою (лінія 6-верхня межа термодинамічної стабільності води)

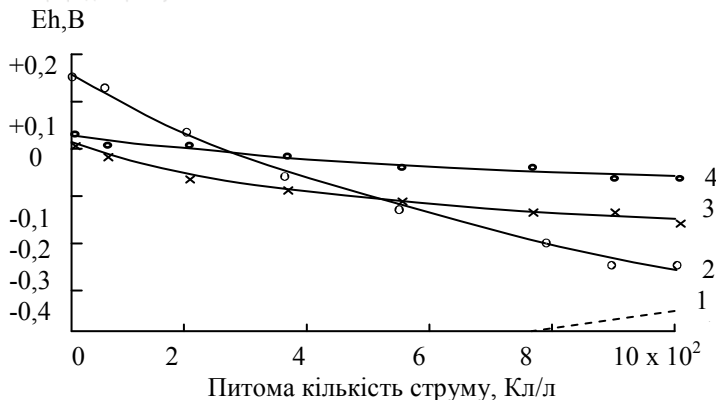


Рис. 2.13. Залежність зміни Eh (без впливу рН) від питомої кількості струму водних розчинів 0,01М Na_2CO_3 (3), 0,02М $NaCl$ (4), 0,01М Na_2SO_4 (2) при обробці в бездіафрагмовому електролізері з графітовим анодом (лінія 1 – нижня межа стабільності води)

Зміна Eh при розчиненні газів носить зворотний характер. Це пояснюється тим, що електролізні гази, які розчиняються у воді при електролізі, поступово виходять з водної фази в повітря. Так, при відстоюванні води водень, внаслідок його низької розчинності через декілька годин виділяється з католіту. Наприклад, вже через 0,5 години вміст водню знижується на 67-55% з відповідним підвищенням Eh, а через чотири доби ця величина зростає до вихідних значень.

Таблиця 2.8

Показники природної і електрохімічно обробленої води

Вода	pH	Eh, мВ	Концентрація, мг/л				
			O_2	Ca^{2+}	Cl^-	SO_4^{2-}	HCO_3^-
Природна	7,34	+65	6,1	148	12,9	45,8	530
Природна, насичена H_2	7,85	-220	5,8	140	9,9	52,7	524
Католіт	10,6	-340/-177	3,9	8	5,7	33,0	54,9
Природна, насичена O_2	7,21	+190	23,1	116	9,1	67,5	518
Аноліт	2,63	+540/ +220	26,0	8	21,3	144	-

Примітка: в знаменнику Eh без урахування впливу рН.



В аноліті зменшення вмісту кисню і відповідно E_h йде повільніше, оскільки він має порівняно більшу розчинність. Так, на цьому добу відстоювання концентрація кисню в розчині залишається на рівні 6-8 мг/л.

Зміна E_h при розчиненні газів носить зворотний характер. Це пояснюється тим, що електролізні гази, які розчиняються у воді при електролізі, поступово виходять з водної фази в повітря. Так, при відстоюванні води водень, внаслідок його низької розчинності через декілька годин виділяється з католіту. Наприклад, вже через 0,5 години вміст водню знижується на 67-55% з відповідним підвищенням E_h , а через чотири доби ця величина зростає до вихідних значень.

Таким чином, для очищення металовмісних багатокомпонентних стічних вод практичне застосування може мати тільки підвищення E_h за рахунок хлору в анодній камері. Зниження E_h з точки зору відновних реакцій незначний і може бути використаний тільки для нейтралізації залишкових окисних властивостей обробленої стічної води.

2.5. Аналіз впливу реагентів та компонентів стічних вод на зміну рН та E_h

Для очищення багатокомпонентних металовмісних стічних вод застосовують основні (кислоти, луги, окисники, відновники) та додаткові (коагулянти, сорбенти, флокулянти, спеціальні осаджувачі металів) реагенти. Зміна величини рН проводиться з метою нейтралізації кислотно-лужних стоків, осадження металів у вигляді малорозчинних гідроксидів, встановлення значень рН у межах, необхідних для протікання процесів окиснення-відновлення токсичних домішок.

Зміна E_h водного середовища під час окисно-відновних процесів здійснюється введенням окисників або відновників, тобто речовин, що можуть мати різні ступені окиснення.

Підвищення E_h проводиться з метою окиснення токсичних органічних домішок (фенолів, ціанідів, роданідів тощо), що можуть бути присутніми у багатокомпонентних металовмісних стічних водах, для перетворення відновних форм



металів (заліза(II), олова(II) тощо) в окиснені, які мають значно меншу розчинність, ніж їх відновлені форми. Розповсюдженим є окиснення ціанідів (ціанідних сполук металів), які є надзвичайно токсичними. У більшості випадків процеси окиснення краще протікають у лужному або нейтральному середовищі, що потребує додаткового підвищення рН стічної води.

Зниження Eh проводиться, в першу чергу, з метою відновлення високотоксичних іонів шестивалентного хрому до менш токсичного тривалентного стану. Цей процес краще протікає у кислому середовищі, що потребує додаткового зниження рН стічної води.

Найбільш розповсюджені окисники, такі як гіпохлорит натрію та кальцію, мають лужні властивості, тобто одночасно підвищують рН водного середовища. А найбільш розповсюджені відновники, такі як залізний купорос Fe_2SO_4 , має кислі властивості, а сульфід натрію Na_2S та сульфід натрію Na_2SO_3 – лужні властивості. У свою чергу, дозування кислот та лугів призводить також до відповідно протилежної зміни Eh середовища. Крім того, в процесі хімічної реакції відновлення у більшості випадків протікає підвищення рН середовища, а в процесі окиснення – зниження рН.

Додаткові реагенти застосовують у випадках, коли потрібне більш глибоке вибіркове осадження важких металів у вигляді різних сполук (сульфідів, карбонатів, фосфатів) у порівнянні з гідроксидами металів. Найбільш розповсюдженими додатковими реагентами, які сприяють коагуляції та сорбції домішок є флокулянти, металеві гідролізуючі коагулянти на основі заліза та алюмінію: хлорид та сульфат заліза $Fe_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, сульфат алюмінію (глинозем $Al_2(SO_4)_3$) та основний хлорид- або сульфат алюмінію типу „Полвак”, природні та штучно синтезовані матеріали (туфи, цеоліти, активоване вугілля).

Луги і окисники позитивно впливають на окиснення, тоді як кислоти та відновники гальмують цей процес. Оскільки флокулянти, як органічні речовини, та спеціальні осаджувачі, як слабкі відновники, можуть окислюватись, то вони можуть



негативно впливати на процеси окиснення домішок. Структурна схема впливу основних реагентів на окиснення (відновлення) домішок показана на рис. 2.14.

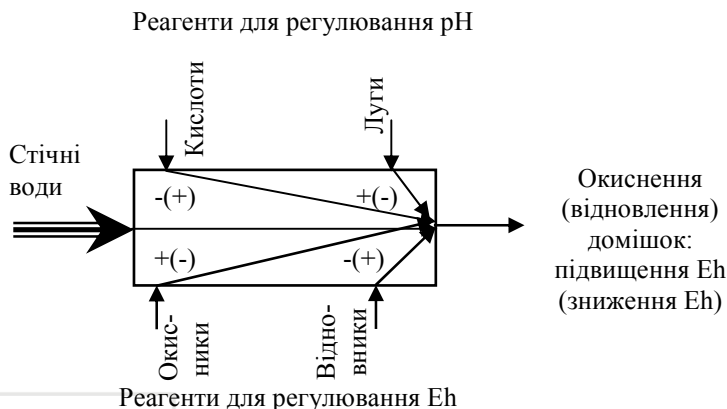


Рис. 2.14. Структурна схема впливу основних реагентів на окиснення (відновлення) домішок

Відповідно, кислоти та відновники позитивно впливають на відновлення, а луги і окисники гальмують цей процес.

Хімічні процеси, що протікають під час окиснення або відновлення домішок також впливають на зміну pH та Eh водної фази в процесі очищення стічної води, що додатково ускладнює регулювання цих параметрів. Структурна схема впливу хімічних процесів на зміну pH наведена на рис. 2.15. Як вказувалось вище, окиснення домішок призводить до підкислення середовища, тоді як відновлення – до підвищення pH.

Хімічні процеси, що протікають при уведенні реагентів в залежності від їх окисно-відновних властивостей можуть призводити як до підвищення (знак +), так і зниження (знак -) Eh. Структурна схема впливу хімічних процесів на зміну Eh наведена на рис. 2.16.

Хімічні реакції окиснення домішок (підвищення Eh) потребують у більшості випадків лужного середовища, а реакції відновлення (зниження Eh) – кислого. Тому кислотність гальмує



процеси окиснення, а лужність - процеси відновлення і відповідно інтенсифікують процеси відновлення та окиснення.

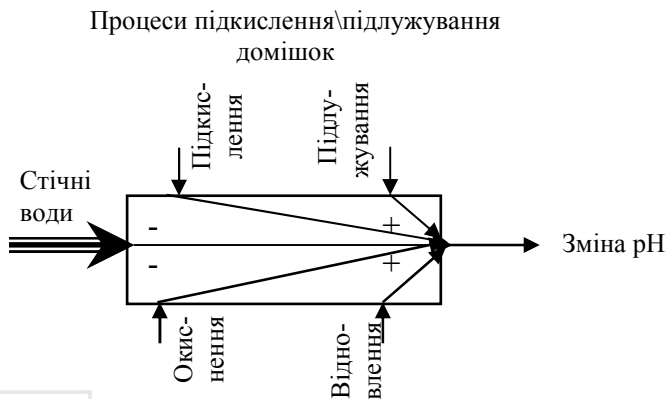


Рис. 2.15. Структурна схема впливу хімічних процесів на зміну pH

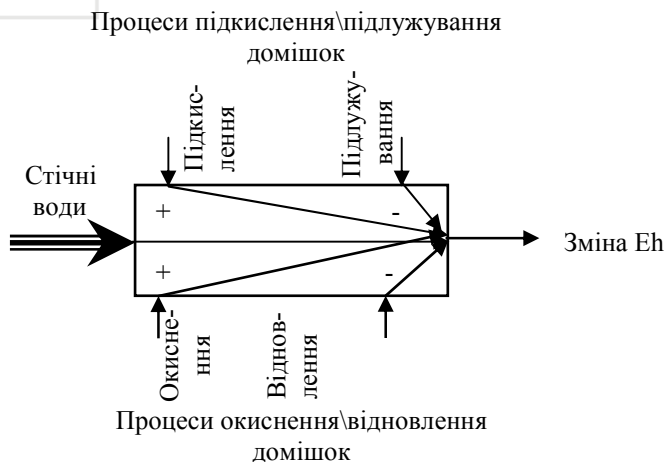


Рис. 2.16. Структурна схема впливу хімічних процесів на зміну Eh



Аналіз якісного впливу найбільш характерних компонентів стічної води на ефективність процесів очищення показує, що він має різнонаправлений характер, тобто може підвищувати або знижувати ефективність очищення шляхом окиснення чи відновлення металовмісних домішок.

Так, наявність в стоках речовин з кислотними властивостями зменшує, а наявність речовин з лужними властивостями збільшує величину рН. Наявність органічних домішок та комплексоутворювачів в залежності від своєї природи можуть як збільшувати, так і зменшувати величину рН. Наявність відновників та окисників у стічній воді відповідно зменшують або збільшують величину рН. Структурна схема впливу компонентів стічної води на зміну величини рН показана на рис. 2.17.

Наявність сторонніх відновників потребує додаткового уведення окисників для їх окиснення, а присутність сторонніх окисників зменшує кількість окисних реагентів. Таким же чином негативно впливає на процеси відновлення наявність сторонніх окисників і позитивно – наявність сторонніх відновників. Окиснення та відновлення домішок гальмується при наявності органічних речовин і комплексоутворювачів, оскільки окисники та відновники витрачаються на руйнування цих речовин.

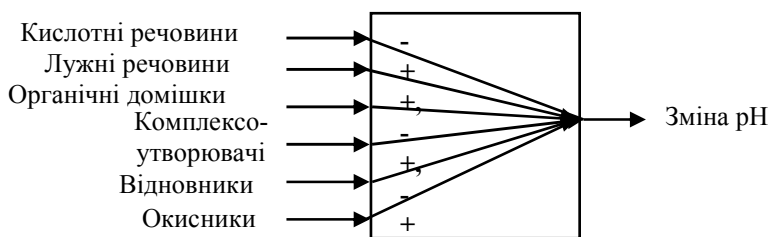


Рис. 2.17. Структурна схема впливу компонентів стічної води на зміну рН

Структурні схеми впливу компонентів стічної води на окиснення та відновлення домішок наведені на рис. 2.18.–2.19.

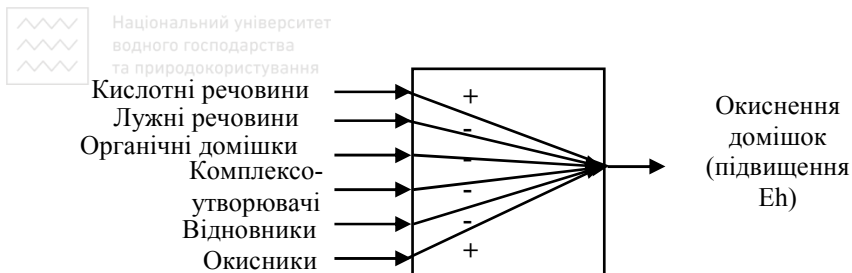


Рис. 2.18. Структурна схема впливу компонентів стічної води на окиснення домішок

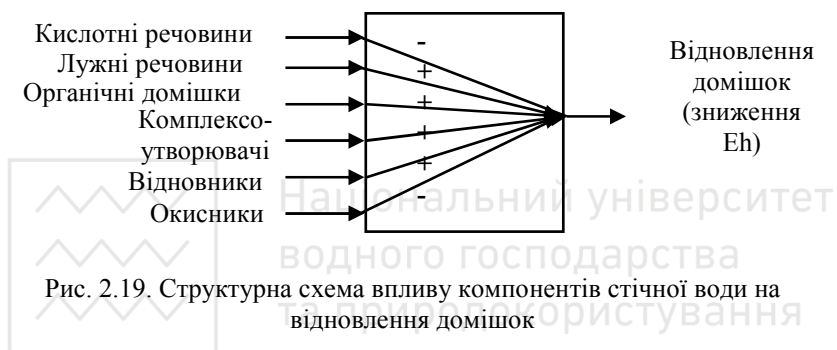


Рис. 2.19. Структурна схема впливу компонентів стічної води на відновлення домішок



3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСІВ ОЧИЩЕННЯ МЕТАЛОВМІСНИХ СТІЧНИХ ВОД

3.1. Реагентне осадження важких металів

Ступінь вилучення іонів важких металів із водних розчинів та реальних стічних вод при фізико-хімічному очищенні досліджувалась в багатьох роботах, зокрема в [84-87]. В той же час ці дані не узагальнені і у різних авторів досить сильно розрізняються. В більшості джерел не наведені можливі залишкові концентрації іонів важких металів при введенні різних реагентів-осаджувачів, вказується тільки процентний ступінь осадження або наводиться залишкові концентрації в г/л. Наприклад, навіть в аналітичній хімії вважається повним осадження металів до концентрації 0,2 мг/л [19]. При вимогах до очищеної води в межах 0,1-0,01 мг/л такі дані не дають можливість правильно вибрати вид реагенту для осадження, не дозволяють оцінити ефективність використання різних схем фізико-хімічного очищення стічних вод, підібрати споруди для доочищення води від іонів важких металів та інших компонентів, спрогнозувати можливість скиду очищеної води в каналізацію, водоймище або направлення її на повторне користування.

При очищенні металовмісних стічних вод найбільш вірогідним є осадження іонів важких металів у вигляді гідроксидів, фосфатів, карбонатів і сульфідів, тобто малорозчинних сполук з розповсюдженими при очищенні стічних вод реагентами. Крім того, ці сполуки досить часто утворюються при змішуванні різних категорій стоків і відпрацьованих концентрованих розчинів. Теоретично можливий ступінь осадження іонів важких металів, зокрема міді, нікелю, цинку, кадмію, свинцю, заліза, хрому(III), що є найбільш розповсюдженими і токсичними в стічних водах, можна розрахувати за допомогою добутку розчинності (DP) або розчинності (S) малорозчинних сполук.

Добутки розчинності, на підставі яких проводяться розрахунки залишкових концентрацій іонів важких металів у



водній фазі при їх осадженні, розрізняються в різних авторів досить значно і в межах температури 18-20°C можуть коливатись на цілий порядок і більше [18; 20; 70; 88]. Це дозволяє обчислити залишкові концентрації металів тільки в деякому можливому діапазоні. Крім того, добуток розчинності тільки в першому приближенні можна розглядати, як добуток концентрацій іонів в насиченому розчині, який використовується для обчислень. В дійсності сталим може бути тільки добуток активностей іонів, які є реально діючою масою у хімічних реакціях.

Коефіцієнт активності дорівнює одиниці тільки в сильно розбавлених водних розчинах (при концентраціях солей менших 0,0001M), що не є характерним для багатоконпонентних металовмісних стічних вод. Для більшості таких стічних вод концентрація солей значно перевищує цю величину і тому при розрахунках потрібно обов'язково враховувати іонну силу розчину (μ), яка залежить від концентрації (C) та заряду відповідного іону (z) [89]:

$$\mu = 0,5(C_1 z_1^2 + C_2 z_2^2 + \dots + C_i z_i^2). \quad (3.1)$$

Для малозабруднених металовмісних стічних вод з мінералізацією нижче 2500 мг/л ($\mu \leq 0,1$) коефіцієнт активності окремого іону (f_i) можна визначити [140]:

$$\lg f_i = -0,5 z_i^2 \frac{\sqrt{\mu}}{1 + \sqrt{\mu}}. \quad (3.2)$$

При більшій мінералізації сильнозабруднених металовмісних стічних вод коефіцієнт активності можна розраховувати за формулою Девіса [19]:

$$-\frac{\lg f_i}{z_i^2} = \frac{0,511\sqrt{\mu}}{1 + 1,5\sqrt{\mu}} - 0,2\mu. \quad (3.3)$$

Звідси в загальному вигляді залишкові концентрації іонів важких металів (K^{n+}) при осадженні повинні обчислюватись з урахуванням коефіцієнтів активності катіонів (f_k) та аніонів (f_a) [88]:



$$[K^{n+}] = \sqrt[m]{\frac{DP_{K_m A_n}}{f_K^m f_A^n [A^{m-}]^n}}. \quad (3.4)$$

В той же час, ця проста залежність дозволяє тільки ілюструвати вплив концентрації складових іонів на розчинність різних сполук металів. Так, при осадженні іонів металів лугами і вивченні впливу концентрації гідроксильних іонів (величини рН) на розчинність гідроксидів більшість металів дають відхилення від цієї моделі через здатність утворювати розчинні гідроксильні комплекси. Наприклад, для тривалентного металу повна розчинність гідроксидів (S) з врахуванням константи дисоціації гідроксильних комплексів (K_1) та (K_2) обчислюється за формулою:

$$S = DP \left(\frac{[H^+]^3}{10^{-42}} + \frac{[H^+]^2}{10^{-28} K_2} + \frac{[H^+]}{10^{-14} K_1 K_2} \right). \quad (3.5)$$

При осадженні металів у вигляді карбонатів, сульфідів та фосфатів залишкові концентрації металів також в значній мірі залежать як від концентрації осаджуючого реагенту, так від величини рН. Звідси концентрація аніонів цих кислот у водній фазі залежить від концентрації водневих іонів, зменшуючись з її збільшенням. При цьому на повноту осадження вказаних сполук значний вплив мають величини константи іонізації відповідної слабкої кислоти. Крім того, при точних розрахунках потрібно обов'язково враховувати константу гідролізу іонів металу (K'), яка сприяє підвищенню концентрації іонів металу при їх осадженні. Суттєвим фактором, який значно впливає на залишкову концентрацію іонів металу є також надлишок реагенту над стехіометричною кількістю, який призводить до зниження концентрації іонів металу у стічній воді.

Для карбонатів і сульфідів, які дисоціюють у воді по двох ступенях (відповідно константи іонізації K_1 та K_2), залишкові концентрації іонів металу в залежності від рН водного середовища при еквівалентній кількості іонів металу та осаджувача можна розрахувати по рівнянню [57]:



$$S = \sqrt{\frac{DP(K' + [H^+])([H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2)}{K_1K_2[H^+]}}. \quad (3.6)$$

Подібним чином можна розрахувати залишкові концентрації також для фосфатів. При наявності надлишку реагента-осаджувача (a) залишкова концентрація (S') визначається:

$$S' = \frac{S^2}{S + a}. \quad (3.7)$$

Як видно з розрахункових даних, при осадженні металів у вигляді гідроксидів залишкові концентрації металів, що розраховані по розчинності і добутку розчинності, в основному співпадають (табл. 3.1). При цьому розрахунки показують, що підвищення рН середовища дозволяє значно знизити залишковий вміст більшості іонів металів до концентрацій менше 0,01 мг/л (табл. 3.2). При необхідності осадження суміші іонів металів оптимальне значення рН підлужування води повинно лежати в межах 10,0-10,5.

Підвищення мінералізації стічної води приводить до значного збільшення металів у воді (див. табл. 3.1). Особливо значний вплив має ріст мінералізації до 500-1000 мг/л, при якій залишкова концентрація металів при їх осадженні у вигляді гідроксидів збільшується в 1,6-1,8 рази. При подальшому зростанні мінералізації до 10000 мг/л концентрація металів підвищується тільки на 25-30%. Подібні розрахункові дані характерні також для сульфідів, карбонатів і фосфатів.

На відміну від гідроксидів табличні дані розчинності сульфідів перевищують розрахункові дані по добутку розчинності, перевищуючи навіть розчинність гідроксидів міді, нікелю, цинку (табл. 3.3). При цьому значний вплив на розчинність сульфідів має рН середовища. Якщо до концентрацій менше 0,01 мг/л сульфід міді осаджується в кислому середовищі, то кадмій і свинець в слабкокислому ($\text{pH} < 4$), цинк у нейтральному ($\text{pH} \approx 6$), а залізо(II) при $\text{pH} > 10$. До таких концентрацій досить важко осадити нікель, оскільки навіть при $\text{pH} = 11$ він має залишковий вміст більше 0,02 мг/л.



Тобто при осадженні сульфідів міді, цинку, кадмію, свинцю мінімальні концентрації можуть бути досягнуті в слабкокислому середовищі ($\text{pH} \cong 5-6$), що виключає необхідність застосування додаткового підлучування стічної води, яке необхідно при їх осадженні у вигляді гідроксидів.

Таблиця 3.1
Розрахункова залежність залишкових концентрацій іонів важких металів (мг/л) при їх осадженні у вигляді гідроксидів від мінералізації водної фази

Гідро- ксид	pH пов. осад.	Мінералізація водної фази, мг/л					
		0*	0**	0	300	1000	4000
$\text{Cu}(\text{OH})_2$	7,1- 10,0	<0,36 * 10^{-2}	4,23- 0,01	0,015- 0,011	0,021- 0,016	0,02 -0,021	0,034 -0,025
$\text{Ni}(\text{OH})_2$	9,3 -9,5	0,15- 0,059	0,95 -0,1	0,47- 0,22	0,65- 0,30	0,84- 0,39	1,02- 0,47
$\text{Zn}(\text{OH})_2$	8,0 -8,5	3,25- 0,065	2,37 -1,06	0,15- 0,08	0,21- 0,11	0,27- 0,14	0,33- 0,17
$\text{Cr}(\text{OH})_3$	6,8 -7,5	<0,20 * 10^{-3}	0,0007	10^{-2} (0,06 -0,07)	(0,12- 0,14)	(0,18- 0,20)	(0,38 -0,43)
$\text{Cd}(\text{OH})_2$	9,7- 10,0	0,54- 0,22	2,0	1,92- 1,28	2,66- 1,78	3,42- 2,29	4,16- 2,79
$\text{Fe}(\text{OH})_2$	9,5- 9,7	1,8- 0,022	0,89 -0,28	1,12- 0,35	1,56- 0,44	2,00- 0,63	2,44- 0,77
$\text{Fe}(\text{OH})_3$	4,1 -4,3	<0,11 * 10^{-2}	<0,26 * 10^{-4}	10^4 (0,11 -0,10)	(0,22- 0,20)	(0,31 -0,30)	(0,67 -0,63)
$\text{Pb}(\text{OH})_2$	9,3	<0,11 -0,01	1,03 -0,95	0,77- 0,029	1,06- 0,040	1,36- 0,052	1,66- 0,063

Примітки: 1 – залишкові концентрації, розраховані по добутку розчинності гідроксидів при еквівалентній кількості іонів металу та гідроксилу; 2 – (*) залишкові концентрації розраховані по значенням pH повного осадження при концентрації гідроксидів у водній фазі менше 10^{-5} М; 3 – (**) залишкові концентрації, розраховані по табличним даним розчинності гідроксидів

При додатковому осадженні іонів заліза(II) і нікелю процес потрібно вести в лужному середовищі (pH 10-11). Надлишок сульфідного реагенту приводить до підвищення глибини осадження металів (табл. 3.4).



Таблиця 3.2

Залежність залишкових концентрацій ІВМ(мг/л) при їх осадженні у вигляді гідроксидів від величини рН

Ме- тал	Величина рН									
	3,0	6,0	7,0	8,0	8,5	9,0	9,5	10,0	10,5	11,0
Cu^{+}	-	35,84	0,36	0,0036	$0,4*10^{-3}$	$0,36*10^{-4}$	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Ni^{2+}	-	-	-	11,8	1,31	0,12	0,013	0,001	$0,1*10^{-3}$	$0,1*10^{-4}$
Fe^{2+}	-	-	-	-	-	17,92	1,99	0,18	0,02	0,0018
Cd^{2+}	-	-	-	-	-	13,44	1,49	0,13	0,015	0,0013
Zn^{2+}	-	-	-	3,25	0,36	0,033	0,0036	<0,001	Збільшення концентрації	
Cr^{3+}	-	0,051	$0,5*10^{-4}$	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
Pb^{2+}	-	-	-	41,4	4,6	0,41	0,046	0,004	$0,46*10^{-3}$	$0,4*10^{-4}$
Fe^{3+}	1,8	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001

Таблиця 3.3

Залежність залишкових концентрацій ІВМ (мг/л) при їх осадженні у вигляді сульфідів від величини рН

Суль- фід	Величина рН									
	*	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
CuS	0,23	$1,5*10^{-6}$	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
NiS	0,98	310	31,1	3,12	0,33	0,052	0,024	0,021	0,0207	0,020
ZnS	4,62	1,28	0,13	0,013	0,0013	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
CdS	1,01	0,093	0,0093	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
PbS	0,26	0,096	0,0096	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001
FeS	-	-	116	12,2	1,22	0,16	0,038	0,014	0,0085	0,0079
Fe_2S_3	Не розчиняється									

Примітки: 1- величини рН розраховані при еквівалентній кількості металу та сульфідів; 2- (*) залишкові концентрації розраховані по табличним даним розчинності відповідних сполук



Таблиця 3.4

Розрахункова залежність залишкових концентрацій іонів важких металів (мг/л) при їх осадженні у вигляді сульфідів від надлишку реагенту

Сульфід	pH	Надлишок сульфиду, мг/л					
		0	0,0032	0,032	0,32	3,21	32,07
NiS	6,0	0,33	0,33	0,28	0,12	0,018	0,0019
ZnS	3,0	1,28	1,28	1,22	0,85	0,21	0,024
CdS	3,0	0,093	0,083	0,041	0,0071	0,00076	-
PbS	3,0	0,096	0,079	0,031	0,0043	0,00045	-
FeS	6,0	1,21	1,21	1,16	0,83	0,22	0,026

При осадженні іонів металів у вигляді карбонатів (табл. 3.5) найбільш практичне значення може мати осадження міді у вигляді основного карбонату в межах pH від 3 до 11, а також цинку та кадмію, для яких при залишкових концентраціях 0,3 мг/л потрібно створити лужне середовище (pH = 11).

Осадження металів у вигляді фосфатів найбільш доцільне для цинку та свинцю, сполуки яких вже у кислому середовищі (pH \approx 2-3) дозволяють досягти залишкових концентрацій менше 0,01мг/л.

Фосфати заліза(III) осаджуються до таких концентрацій тільки в нейтральному середовищі (pH > 6), а хрому(III) тільки в лужному середовищі (pH > 9) (табл. 3.6). Фосфати інших металів більш значно розчинні у воді.

Експериментальні дані по осадженню іонів металів у вигляді різних сполук, отримані авторами і іншими дослідниками [15; 37; 69; 86], мають значні відмінності від розрахункових при одночасному збереженні характеру впливу на осадження розглянутих вище факторів, як вид та кількість осаджуючого реагенту, величина pH водного середовища, мінералізація стічної води. Це пояснюється тим, що важко отримати точні дані про умови початку і практично повного осадження нерозчинних сполук. Труднощі пов'язані також із зміною розчинності цих сполук при старінні осаду, утворенням основних солей, колоїдних розчинів, які не затримуються на фільтрі при фільтруванні води, наявністю значно більшої



Таблиця 3.5

Розрахункова залежність залишкових концентрацій іонів важких металів
(мг/л) при їх осадженні у вигляді карбонатів від величини рН

Карбонат	Величина рН									
	*	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
$CaCO_3$	0,99	-	-	-	196	38,2	11,1	3,54	1,33	0,84
$Ca(OH)_2CO_3$	-	$0,16 \cdot 10^{-7}$	<<< 0,001	<<< 0,001	<<< 0,001	<<< 0,001	<<< 0,001	<<< 0,001	<<< 0,001	<<< 0,001
$NiCO_3$	21,5	-	-	-	-	-	791	737	735	732
$ZnCO_3$	115,4	-	-	553	65,2	12,7	3,68	1,18	0,44	0,28
$FeCO_3$	0,25	-	-	615	72,6	14,2	4,19	1,60	1,20	1,03
$CdCO_3$	-	-	-	561	66,2	12,9	3,74	1,20	0,45	0,28
$PbCO_3$	0,78	-	-	83,3	72,6	14,2	4,19	1,60	1,20	1,18

Примітки: 1- величини рН розраховані при еквівалентній кількості металу і карбонатів; 2- (*) залишкові концентрації розраховані по табличним даним розчинності відповідних сполук

Таблиця 3.6

Залежність залишкових концентрацій ІВМ(мг/л) при їх осадженні у вигляді фосфатів від рН

Фосфат	Величина рН									
	3,0	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0		
$CrPO_4$		102,6	10,22	1,05	0,13	0,027	0,008	<0,001		
$FePO_4$	4,21	0,40	0,04	0,0041	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		
$Zn_3(PO_4)_2$	$0,41 \cdot 10^{-4}$	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		
$Pb_3(PO_4)_2$	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001	<0,001		

Примітка: величини рН розраховані при еквівалентній кількості металу і фосфатів



кількості хімічно зв'язаної води, ніж це відповідає їх хімічній формулі [90].

Так, при осадженні металів у вигляді гідроксидів при оптимальних рН 10,0-10,5 осадження суміші металів залишкові концентрації міді становлять не менше 0,17-0,27 мг/л, нікелю 0,5-0,64 мг/л, цинку 0,2-0,38 мг/л, хрому(III) 0,05-0,06 мг/л, заліза(II) 0,8-1,3 мг/л (табл. 3.7), що в основному відповідає табличним даним розчинності. При застосуванні вапна ступінь вилучення важких металів підвищується на 10-20%.

Отримані експериментальні дані підтверджують теоретичну залежність збільшення залишкових концентрацій від росту мінералізації води.

При високій мінералізації води і оптимальних рН осадження найменші залишкові концентрації складають для міді 0,18-0,30 мг/л, хрому(III) 0,09-0,23 мг/л, нікелю 1,0-1,6 мг/л, цинку 0,59-0,71 мг/л, що в середньому на 30-80% більше ніж при відсутності солей у воді. Особливо вплив мінералізації проявляється при низьких значеннях рН води. При цьому, зрозуміло, що наявність у воді Na_2SO_4 призводить до більшого підвищення залишкових концентрацій, ніж присутність $NaCl$ (табл. 3.8).

Відносно більш глибоке вилучення металів спостерігається при їх осадженні у вигляді сульфідів (див. табл. 3.7). В лужному середовищі, де сульфід знаходиться у вигляді S^{2-} , при його еквівалентній кількості залишкові концентрації для міді складають 0,12-0,32 мг/л, нікелю 0,14-0,30 мг/л, цинку 0,13-0,24 мг/л, що менше ніж дані, отримані по табличним даним розчинності.

Таке явище можна пояснити не стільки неефективністю осадження сульфідів металів, які мають менший добуток розчинності ніж гідроксиди, скільки утворенням мілких частинок сульфідів, які важко осаджуються. При осадженні у вигляді карбонатів величини залишкових концентрацій для більшості металів подібні до гідроксидів металів, оскільки в лужному середовищі їх осадження може проходити як у вигляді карбонатів, так і гідроксидів.



Таблиця 3.7

Експериментальна залежність залишкових концентрацій ІВМ
(мг/л) при їх осадженні різними реагентами від величини рН

Ме тал	Сполука	Величина рН				
		6	8	9	10	11
Cu^{2+}	$Cu(OH)_2$	15,75	0,17-0,26 /1,2	0,20-0,18 /0,92	0,27-0,17/ 1,0	0,20- 0,33/ 1,40
	CuS	-	0,65-0,82	0,18-0,41	0,18- 0,25*	0,12- 0,22
	$CuCO_3$	-	0,15-1,5*	0,075-1,06	0,060- 1,25	-
	$Cu_3(PO_4)_2$		0,32	0,55	0,80	-
Ni^{2+}	$Ni(OH)_2$	15,75	13,25- 11,25/1,2	2,85- 1,86/0,24	0,5-0,64/ 0,11	0,08- 0,23
	NiS	-	4,73-5,50	1,05-2,25	0,14- 0,30*	0,01- 0,04
	$NiCO_3$	-	4,42	3,02-0,42	0,23-0,15	-
	$Ni_3(PO_4)_2$	-	4,4	3,07	0,19	-
Zn^{2+}	$Zn(OH)_2$	15,9	8,4-6,5	0,55- 1,0/0,76	0,38-0,2/ 0,49	0,52- 0,83
	ZnS	-	1,25-1,97	0,13-0,24	0,86- 1,32*	1,13- 1,55
	$ZnCO_3$	-	4,0-1,75	1,2-1,20	0,52	-
	$Zn_3(PO_4)_2$	-	4,75	4,24	2,45	-
Cr^{3+}	$Cr(OH)_3$	-	0,12-0,13/ 0,05	0,06-0,1/ 0,05	0,06-0,05	0,08- 0,15
	$Cr_2(CO_3)_3$	0,04	0,20-0,04	0,16-0,04	0,04	0,04
	$CrPO_4$	-	0,35	0,20	0,56	-
Fe^{2+}	$Fe(OH)_2$	-	1,1	0,89	0,88	-
	FeS	1,1	0,75	0,76	0,80	-
	$FeCO_3$	-	1,38	1,33	1,50	-

Примітки: 1 – * -надлишок осаджувача у подвійній еквівалентній кількості; 2 – значення за / - осадження вапном; 3 – кількість сульфідів, фосфатів і карбонатів еквівалентна концентрації металів.



Таблиця 3.8

Експериментальна залежність концентрації іонів важких металів від величини рН підλούжування при різній мінералізації водної фази

Метал	Вид солі	Величина рН					
		8,0	9,0	10,0	10,5	11,0	11,5
Cu^{2+} 505мг/л рН 5.0	0	0,07-0,16	0,16-0,22	0,16-0,27	0,16-0,27	0,20-0,33	0,20-0,27
	Na_2SO_4	0,28-0,45	0,27-0,35	0,267/0,23- 0,25*/0,16-0,26**	0,18-0,28	0,27-0,38	0,23-0,27
	$NaCl$	0,35-0,52	0,33-0,41	0,18-0,30	0,23-0,27	0,20-0,27	0,20-0,28
Cr^{3+} 575мг/л рН 3.5	0	0,116-0,128	0,012-0,06	0,048-0,09	0,06-0,07	0,08-0,15	0,15-0,22
	Na_2SO_4	0,43-0,50	0,148-0,23	0,092-0,23/0,08- 0,11*/0,068-0,088**	0,13-0,18	0,20-0,32	0,142- 0,28
	$NaCl$	0,22-0,32	0,092-0,10	0,092-0,15	0,11-0,30	0,088-0,16	0,08-0,23
Ni^{2+} 575мг/л рН 7.4	0	400,0-431,2	20,0-27,5	0,625-0,90	0,10-0,11	0,015- 0,017	<0,01
	Na_2SO_4	555,0-565,0	85,0-87,0	4,63-5,25/4,44- 4,88*/1,49-3,44**	1,0-1,65	1,2-1,43	0,125- 0,15
	$NaCl$	487-553	37,5-50,0	1,88-2,1	0,21-0,31	0,067-0,10	0,067
Zn^{2+} 490мг/л рН 5.8	0	32,05-41,67	1,44-1,60	0,08-0,10	0,16-0,19	0,10-0,13	0,22-0,23
	Na_2SO_4	50,6-59,5	4,76-5,24	0,64-0,68/0,30- 0,40*/0,24-0,36**	0,69-0,70	0,68-0,71	1,0-1,15
	$NaCl$	41,7-53,6	5,48-6,40	0,59-0,71	0,59-0,74	0,62-0,67	0,89-0,95

Примітки: 1 – концентрація солей – 6 г/л; * – концентрація солей 3 г/л; ** – концентрація солей 0,5 г/л.



Більш складний характер має осадження металів у вигляді фосфатів (табл. 3.9). При застосуванні еквівалентної кількості фосфатів для більшості металів залишкові концентрації металів знижуються із підвищенням рН середовища. Особливо це характерне для іонів нікелю та міді, які не утворюють з фосфатами нерозчинних сполук і осаджуються за рахунок лужного рН середовища.

Таблиця 3.9

Експериментальна залежність залишкових концентрацій важких металів (мг/л) при їх осадженні фосфатами від стехіометричного надлишку реагенту (метал : фосфат)

Метал : фосфат	Назва металу			
	мідь	нікель	цинк	хром(III)
1 : 0,5	0,6 / 7,75	0,03 / 9,50	-	0,06 / 9,18
1 : 1	0,4 / 7,8	0,13 / 9,55	1,06 / 9,8	0,38 / 9,40
1 : 2	2,7 / 8,95	0,18 / 9,70	0,62 / 10,0	0,80 / 9,80
1 : 3	3,8 / 9,3	-	0,62 / 10,12	1,8 / 10,1
1 : 4	4,4 / 9,75	0,42 / 10,1	-	-

Примітка: в чисельнику – концентрація металу, в знаменнику – величина рН після додавання реагенту.

Потрібно відмітити, що виходячи з ефективності використання різних реагентів при очищенні стічної води від іонів важких металів найбільш часто застосовується їх осадження у вигляді гідроксидів за допомогою *NaOH*. Основними недоліками осадження металів у вигляді гідроксидів є схильність до амфотерності в лужному середовищі, можливість утворення гідрофільних колоїдних розчинів і слабка коагуляція при понижених значеннях рН особливо в присутності органічних сполук. Крім того, гідроксидні осадки сильно адсорбують воду, утворюють великі об'єми, тяжко піддаються зневодненню.

При застосуванні вапна осад більш важкий, щільний, легше піддається зневодненню, але досить складно вилучається з очисних споруд. При малих концентраціях металів необхідність досягнення глибокого ступеня осадження металів потребує високих значень рН, що може визвати повторне розчинення гідроксидів в лужному середовищі. Всі ці фактори в



практичних умовах приводить до значного зниження ступеня очищення стічної води в спорудах для розділення фаз.

Для більш глибокого осадження без застосування додаткового підлужування можна використовувати сульфідні реагенти, які утворюють осад, що має гідрофобні властивості, займає менший об'єм, порівняно легше фільтрується та віддає воду при зневодненні, ніж гідроксиди. В той же час, використання сульфідів пов'язано із рядом специфічних технологічних труднощів. Так, через отрутість і неприємний запах сірководню на водоочисних спорудах потрібна наявність інтенсивної припливно-витяжної вентиляції. Сірководень є корозійно-агресивною речовиною по відношенню до бетону і особливо чорного металу. Важкорозчинні сульфідні частинки часто утворюють колоїдні розчини, частинки яких легко проходять через фільтруючі матеріали, підвищуючи концентрації металів в очищеній воді. Особливою проблемою є вилучення надлишку сульфідів з очищеної води, концентрація якого також лімітується.

Тобто, застосування сульфідних реагентів найбільш доцільне тільки для доочищення стічної води, де потрібне його застосування в невеликих кількостях. Використання карбонатів можливе тільки для осадження іонів цинку, міді та кадмію, а фосфатів - для цинку та свинцю. Застосування цих реагентів доцільне у випадках, якщо джерелом фосфатів та карбонатів є відходи виробництва або відпрацьовані концентрати.

Таким чином, теоретичні дані по осадженню іонів металів дозволяють спрогнозувати тільки тенденції впливу різних факторів на ступінь вилучення металів. А реальні дані показують, що при реагентному осадженні у вигляді гідроксидів, карбонатів, фосфітів залишкові концентрації металів не можна знизити нижче 0,2-0,5 мг/л, що задовольняє вимогам до очищеної води західних країн, але не відповідає нормативним вимогам України (0,01-0,1 мг/л). Навіть при застосуванні осадження у вигляді більш нерозчинених сульфідів або деяких фосфатів залишкові концентрації металів становлять в середньому 0,12-0,20 мг/л, що також вище нормативних вимог. Тобто досягнення нормативних вимог можливе тільки при



застосуванні спеціальних технологічних прийомів доочищення стічної води від іонів важких металів.

3.2. Глибоке очищення стічних вод від важких металів

Найбільш доцільною технологією доочищення стічних вод від іонів важких металів вважається іонообмінна, яка включає послідовну обробку води на катіонітових і аніонітових фільтрах [15; 91; 92; 116]. Оскільки разом з важкими металами при іонообмінному очищенні вилучаються катіони і аніони сильних кислот, то даний спосіб рекомендується в першу чергу в системах зворотного або повторного використання стічних вод [123]. При цьому для ефективного вилучення металів загальна мінералізація стічної води не повинна перевищувати по одним даним 1-2 г/л [91], а по іншим 0,5-1,0 г/л [16], так як при її збільшенні протікає процес десорбції іонів важких металів з іонообмінних смол в стічну воду [15].

При застосуванні зворотних систем водопостачання іонний обмін може бути використаний тільки в якості додаткового очищення стічної води після гіперфільтрації або електродіалізу [16]. Крім того, обов'язковим є необхідність ретельного попереднього очищення стічної води від завислих частинок і органічних домішок, наявність яких приводить до склеювання іонообмінного завантаження і незворотної сорбції цих домішок, що значно знижує іонообмінні властивості катіоніту і аніоніту. Це потребує встановлення перед іонообмінними фільтрами додаткових механічних і сорбційних фільтрів.

При такій схемі доочищення згідно даних німецької фірми "Ekotech" [93] після іонообмінних фільтрів звичайно в очищеній воді вміст іонів важких металів складає такі концентрації: мідь не більше 0,4 мг/л, нікель – 1,0 мг/л, хром(III) – 1 мг/л, цинк – 5 мг/л, кадмій – 0,1 мг/л. Для зниження концентрації іонів важких металів до 0,1-0,2 мг/л і нижче потрібно застосовувати два-три ступеня іонообмінних фільтрів [15]. Крім того, потрібне додаткове застосування спеціальних споруд для очищення кислих і лужних елюатів від іонообмінних



фільтрів. Тобто, використання іонообмінної технології тільки для окремого вилучення іонів важких металів вимагає складного обладнання, яке при цьому не завжди вирішує проблему глибокого доочищення металовмісних стічних вод до потрібних нормативів.

У свою чергу застосування зворотного осмосу потребує одночасного знесолення води, що не завжди дозволяє досягти глибокого вилучення важких металів. [115;118].

З реагентних методів найчастіше для доочищення стічних вод від IBM рекомендується введення сульфідів, магнетиту [86; 37], а також застосування флокулянту – активованої кремнієкислоти [94]. Однак в цих роботах не враховується те, що в стічних водах можуть знаходитись інші домішки, які негативно впливають на процеси осадження сульфідів та інших сполук іонів металів. Не розглядається вплив утворених при доочищенні мілких пластівців малорозчинних сполук металів на процеси розділення фаз, оскільки їх неефективність приводить до низького ступеня очищення стічної води навіть при глибокому осадженні IBM. Тобто, реагентні технології доочищення багатокомпонентних стічних вод від IBM на даний час потребують подальшого дослідження і удосконалення.

Відомо, що при осадженні іонів важких металів у вигляді гідроксидів, сульфідів та інших сполук процес утворення осаду є досить складним. Практично завжди спостерігається так званий індукційний період, який тягнеться від моменту змішування стічної води з реагентом до появи видимого осаду [15; 35; 85]. В більшості випадків формування осаду гідроксидів або інших нерозчинних сполук металів проходить шляхом утворення аморфного осаду. У цьому випадку додавання до стічної води реагентів викликає утворення великої кількості мілких зародкових кристалів, які ростуть не внаслідок відкладення на їх поверхні відповідної речовини, а в результаті їх коагуляції. Оскільки зв'язок між окремими зародковими кристалами в утворених агрегатах досить неміцний, то ці агрегати можуть розпадатися з утворенням колоїдного розчину.



На процес коагуляції нерозчинних сполук металів, зокрема гідроксидів, значний вплив має наявність коагулюючих електролітів, і особливо величина рН середовища, низьке значення якого призводить до гальмування процесу коагуляції. Важливу роль відіграє також наявність в стічній воді органічних сполук, які сприяють стабілізації колоїдних розчинів і утворенню ліофільних колоїдів. Важливим фактором, який підвищує стійкість колоїдних систем є утворення сольватних (гідратних) оболонок, для руйнування яких потрібна значна кількість коагулянту [112-114].

Перелічені фактори сприяють тому, що утворений осад має мілку структуру, при седиментації частинки не повністю осаджуються і при наступному фільтруванні проходять в очищену воду, знижуючи тим самим якість очищення води від важких металів. На наш погляд це є одною із основних причин значного перевищення експериментальних даних по залишковим концентраціям металів над розрахунковими значеннями, отриманими різними авторами. У тому випадку, якщо аморфний осад тривалий час витримати у стічній воді, протікають процеси більш глибокого гідролізу і коагуляції частинок, старіння осаду, його переходу у кристалічну форму, що сприяє поглибленню ступеня вилучення мілких частинок і тим самим підвищенню ефективності очищення води від металів (табл. 3.10).

Таблиця 3.10

Залежність залишкових концентрацій деяких металів
(мг/л) від тривалості гідролізу

Метал	Величи на рН	Тривалість гідролізу, год					
		0	1,5	3	6	12	24
Нікель	7,2	7,0	3,8	3,6	3,3	3,0	3,0
	9,4	7,0	0,34	0,16	0,13	0,13	0,13
Алюміній	7,2	32,4	4,0	0,7	<0,05	<0,05	<0,05
	9,4	29,7	2,7	0,7	<0,05	<0,05	<0,05

Особливо мілкі частинки утворюються при використанні для доочищення іонів важких металів сульфиду натрію. Так, згідно експериментальним даним при вихідному вмісті іонів металів 5 мг/л вилучення цинку можливе тільки до



концентрацій 0,11-0,13 мг/л при рН 5-7, міді – до 0,3-0,5 мг/л при рН 11, нікелю – до 0,08-0,01 при рН 9-11 (табл. 3.11). При введенні сульфідів спостерігається деяке потемніння розчинів, його зафарблення внаслідок утворення дуже мілких частинок сульфідів металів, особливе притаманне сульфідам міді і цинку, які не затримуються на фільтрі, проходять в фільтрат і знижують ступінь очищення води, що зокрема найбільш помітно в лужному середовищі при рН 10-11. Тобто, використання для доосадження іонів важких металів за допомогою тільки сульфідних реагентів не завжди ефективно, а в ряді випадків, наприклад при наявності іонів заліза, може привести до погіршення якості очищеної води.

Додаткове додавання в цьому випадку коагулянтів, особливо тризарядних катіонів (Al^{3+} , Fe^{3+}), коагулююча здатність яких у 20 раз більша, ніж двозарядних [95] сприяє коагуляції мілких завислих частинок і покращанню вилучення іонів важких металів. Так, дозування у воду після введення сульфідів коагулянту $Al_2(SO_4)_3$ приводить до значного поліпшення якості очищеної води. При оптимальних рН в межах 5-7, при яких утворюється гідроксид алюмінію, цинк і нікель вилучаються до концентрацій, менших 0,01 мг/л, а мідь – до 0,1-0,12 мг/л, що значно нижче, ніж при осадженні цих металів у вигляді гідроксидів або сульфідів. При використанні для коагуляції $FeCl_3$ ступінь очищення значно менший, ніж при застосуванні $Al_2(SO_4)_3$ або тільки сульфідів і не перевищує для цинку 0,1-0,2 мг/л, міді – 0,6-0,7 мг/л, нікелю – 0,7-0,8 мг/л. Це пояснюється тим, що добуток розчинності Fe_2S_3 (10^{-88}) значно нижчий ніж в сульфідів інших металів (10^{-22} - 10^{-36}), що приводить спочатку до реакції сульфідів із залізом, а тільки потім з іншими металами і зниженню в результаті коагулюючої дії залізного коагулянту [96].

Оскільки аморфні осади гідроксидів металів складаються з дуже малих кристалів, то їх поверхня досить велика, що обумовлює значну поверхневу енергію осаду. Особливо рихлу, об'ємну структуру з великою розвиненою поверхнею мають гідроксиди $Al(OH)_3$ та $Fe(OH)_3$. Внаслідок



цього аморфні осади сприяють співосадженню аніонів та катіонів інших металів за рахунок їх адсорбції з стічної води.

Таблиця 3.11

Залежність залишкових концентрацій деяких металів (мг/л) від схеми очищення розчинів сульфідом натрію при різних дозах і рН підлужування

рН	Технологічна схема очищення розчину								
	+Na ₂ S+NaOH			+Na ₂ S+FeCl ₃ +NaOH			+Na ₂ S+Al ₂ (SO ₄) ₃ +NaOH		
	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺	Zn ²⁺	Cu ²⁺	Ni ²⁺
3	0,32/ 0,57	0,72/ 0,875	2,05/ 3,62	0,74/ 2,93	0,58/ 2,62	1,25/ 3,36	-	-	-
5	0,11/ 2,19	0,55/ 0,58	1,64/ 3,55	0,09/ 0,27	0,15/ 0,70	1,45/ 2,12	-	-	-
7	0,13/ 1,25	0,82/ 0,85	0,68/ 1,73	0,18/ 0,25	0,16/ 1,0	0,75/ 1,57	<10 ⁻² / 0,08	0,067/ 0,12	1,85/ 2,85
9	0,73/ 1,97	0,87/ 1,32	0,08/ 1,05	0,20/ 2,46	0,17/ 0,74	<10 ⁻² / 0,75	<10 ⁻² / <10 ⁻²	0,05/ 0,10	<10 ⁻² / <10 ⁻²
11	1,13/ 1,55	0,25/ 1,92	<10 ⁻² / <10 ⁻²	0,40/ 3,07	1,16/ 2,58	<10 ⁻² / <10 ⁻²	-	-	-

Примітки: 1– вихідна концентрація іонів металів — 5 мг/л, доза коагулянту – 10 мг/л; 3 – кількість Na₂S у стехіометричних дозах до кількості іонів металу складає: у чисельнику – 1 : 10, у знаменнику – 1 : 2.

Процеси співосадження в аналітичній хімії досліджені досить детально [19; 20]. На ступінь співосадження впливає досить широкий спектр факторів. Але враховуючи те, що при очищенні стічних вод ряд факторів, таких як температура стічної води, концентрація компонентів і реагентів, швидкість додавання реагентів і тривалість перемішування, витримка осаду над водною фазою, є в більшості випадків нерегульованими, то вплив на параметри співосадження в основному обмежується такими факторами, як рН середовища і концентрація коагулянту.



Так, проведені досліді показують, що окреме використання коагулянтів при дозах 100-200 мг/л дозволяє досягти залишкових концентрацій міді 0,13-0,15 мг/л, хрому(III), нікелю і цинку менше 0,01 мг/л, що практично аналогічно застосуванню сульфиду натрію спільно з коагулянтом (табл. 3.12). Збільшення дози коагулянтів підвищує ступінь співосадження іонів важких металів і, зокрема, приводить до зростання глибини доочищення води навіть у нейтральному середовищі [97].

Особливістю співосадження є те, що в більшості випадків воно в основному протікає в момент утворення осаду. Наприклад, гідроксиди алюмінію та заліза мають найвищу сорбційну активність на протязі 30-60 секунд після утворення [98]. З часом проходить зниження сорбційної активності за рахунок старіння осаду, що є наслідком упорядочення структури гідроксиду, підвищення його кристалічності.

Помітне значення при співосадженні має адсорбція водневих і гідроксильних іонів, внаслідок того, що вони можуть притягувати протилежно заряджені іони. Так, на гідроксидах алюмінію і заліза(III) в кислому середовищі сорбуються переважно аніони, в той час як сорбція катіонів міді, цинку, нікелю починається відповідно при значеннях pH вище 4, 5, 6.

Таблиця 3.12

Залежність залишкових концентрацій деяких металів (мг/л) при очищенні розчинів коагулянтами при різних дозах і pH підлужування

Іон металу	рН розчину, од.	$FeCl_3$				$Al_2(SO_4)_3$	
		Доза коагулянту, мг/л					
		10	50	100	200	10	100
Мідь	5,0	1,63	1,23	0,92	0,53	-	-
	7,0	0,26	0,20	0,17	0,17	0,13	0,10
	9,0	0,17	0,13	0,13	0,13	-	-
Нікель	7,0	0,98	0,80	0,25	0,18	0,54	0,51
	9,0	0,18	0,01	<0,01	<0,01	-	-
Цинк	7,0	1,57	0,68	0,62	0,35	0,56	0,22
	9,0	0,34	0,18	<0,01	<0,01	-	-
Хром(III)	7,0	0,02	0,012	0,01	0,008	0,024	0,02

Примітка: вихідна концентрація іонів металів – 5 мг/л.



Тобто, введення коагулянту в підкислену воду ($\text{pH} < 3,0$) і наступне підлужування стічної води дозволяє значно підвищити ступінь її доочищення навіть при малих дозах коагулянту, особливо при застосуванні солей заліза(III), і без використання сульфідів натрію досягти залишкових концентрацій міді 0,1-0,15 мг/л, нікелю і цинку менше 0,01 мг/л (табл. 3.13). На очищення води від іонів хрому(III) попереднє підкислення мало впливає на залишкову концентрацію, яка коливається у межах 0,02-0,03 мг/л.

Таблиця 3.13

Залежність залишкових концентрацій деяких металів (мг/л) при доочищенні коагулянтами при різних початкових pH розчину і наступним підлужуванням до pH 9,0 (FeCl_3) і 7,0 ($\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$)

Метал	$FeCl_3$				$Al_2(SO_4)_3$		
	Початкове рН розчину						
	3,0	5,0	7,0	9,0	3,0	5,0	7,0
Мідь	0,10	0,13	0,17	0,20	0,11	0,12	0,13
Нікель	<0,01	0,30	0,58	0,70	0,60	0,72	1,0
Хром(III)	0,024	0,032	0,032	0,032	0,02	0,02	0,032
Цинк	<0,01	0,02	0,02	0,032	0,32	0,60	0,70

Примітки: 1 – вихідна концентрація іонів металів – 5 мг/л, доза коагулянту – 10 мг/л.

Таким чином, для створення оптимальних умов доочищення стічних вод від залишків іонів важких металів співосадженням і сорбцією за допомогою коагулянтів потрібно застосовувати солі з катіонами металів, що мають найбільший заряд ($\text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}$), вводити їх у підкислену стічну воду з наступним підлужуванням з метою створення умов для початку утворення гідроксидного осаду в кислому середовищі з закінченням його формування в лужному середовищі [99]. Введення у стічну воду свіже сформованого осаду дозволяє тільки додатково інтенсифікувати процеси сорбції іонів металів та інших домішок стічної води, а рециркуляція сформованого осаду сприяє пластівцеутворенню і коагуляції завислих частинок.



Узагальнені дані по доочищенню металовмісних стічних вод від іонів важких металів наведені у таблиці 3.14.

Таблиця 3.14

Залишкові концентрації іонів важких металів (мг/л) при доочищенні металовмісних багатокомпонентних стічних вод різними реагентами

Реагент	Технологія доочищення	Іон металу			
		Cu^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cr^{3+}
Na_2S	$+Na_2S+FeCl_3$ $+ NaOH$	<u>0,16-0,17</u> (7-9)	<u><0,01</u> (9)	<u>0,2-0,25</u> (7-9)	-
	$+Na_2S$ $+Al_2(SO_4)_3$ $+NaOH$	<u>0,05-0,10</u> (9)	<u><0,01</u> (9)	<u><0,01</u> (7-9)	-
$Al_2(SO_4)_3$	$+Al_2(SO_4)_3$ $+ NaOH$	<u><0,01</u> (7)	<u>0,51</u> (7)	<u>0,22</u> (7)	<u>0,02</u> (7)
	$+(HCl)$ $+Al_2(SO_4)_3$ $+NaOH$	<u>0,11-0,13</u> (3-7)→7	<u>0,6-0,72</u> (3-7)→7	<u>0,32</u> (3-7)→7	<u>0,02</u> (3-5)→7
$FeCl_3$	$+FeCl_3$ $+ NaOH$	<u>0,13</u> (9)	<u><0,01</u> (9)	<u><0,01</u> (9)	<u><0,01</u> (7)
	$+(HCl)$ $+FeCl_3$ $+ NaOH$	<u>0,11-0,13</u> (3-5)→9	<u><0,01</u> (3)→9	<u><0,01</u> (3)→9	<u>0,02-0,03</u> (3-9)→9

Примітки: 1 – Дані по кількостях реагентів наведені в таблицях 3,10-3,12; 2 – В чисельнику – концентрації іонів важких металів в фільтрованій воді, в знаменнику – величина рН при введенні реагентів: (кислота) – (луг).

3.3. Вилучення важких металів з комплексних сполук та в присутності органічних домішок

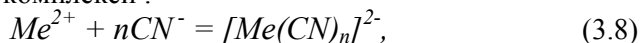
Наявність комплексоутворювачів в стічних водах приводить до зв'язування іонів металів у водорозчинні комплексні сполуки, які є стабільними в досить широкому діапазоні рН. В зв'язку з цим іони металів не вилучаються з стічної води при звичайному осадженні луками, що значно ускладнює технологічний процес очищення.



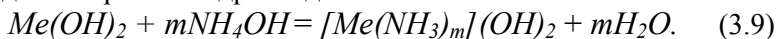
Комплексоутворювачами в металовмісних стічних водах можуть бути діфосфати, поліфосфати, гліколева кислота, триетаноламін, трилон, етілендіамінтетрауксусна (ЕДТА) та нітрохлортриуксусна (НТА) кислоти, які є найбільш складними для знешкодження, але досить мало зустрічаються в стічних водах. Значно більш розповсюдженими комплексоутворювачами з іонами металів є ціаніди і амоній, а також деякі органічні сполуки штучного та природного походження.

Комплексоутворювачі попадають в стічні води з технологічних ванн і руйнуються на спеціальних локальних очисних спорудах. В той же час, навіть при наявності локального очищення деяка кількість комплексоутворювачів може попадати в загальний потік стічних вод в результаті змиву підлог, переливів з технологічних ванн і особливо при змішуванні різних категорій стоків від окремих виробництв. Все це приводить до появи в стічній воді деякої незначної кількості комплексних водорозчинних сполук металів, що при жорстких нормативах до якості вичищеної води не дозволяє вилучити ці метали до потрібних концентрацій при звичайних методах обробки.

Наприклад при наявності ціанідів або аміаку в стічній воді, що вміщує двовалентні метали, переважно утворюються водорозчинні комплекси :



а при попаданні залишків цих комплексоутворювачів в стічні води, що очищаються, може протікати навіть розчинення осаджених раніше гідроксидів металів:



Найбільш розповсюдженими методами обробки стічних вод, що містять водорозчинні комплекси з металами є підкислення для руйнування комплексів з наступним осадженням у вигляді сульфідів та подальшим підлужуванням. Зокрема така технологія рекомендується відомою фірмою Galvatek.

Такий процес застосовується для поліфосфатних, трилонових та інших комплексів. Фторидні та щавелеві



комплекси, навпаки, руйнуються в лужному середовищі. Для ціаністих стічних вод руйнування комплексів досягається за рахунок їх окиснення в лужному середовищі [16]. На даний час на водоочисних станціях Західної Європи набуває поширення руйнування різних комплексів за допомогою нових спеціально синтезованих реагентів, таких як боргідрид натрію $NaBH_4$, Replex 864, TMT 15, Purigal P21 та ін.

В той же час, відомі дані по осадженню металів із комплексних сполук з використанням найбільш розповсюдженого осаджувача – сульфіда, а також синтезованих реагентів потребують подальшого уточнення, зокрема, вивчення впливу величини pH, концентрації реагента-осаджувача, органічних сполук на процес осадження, визначення при цьому можливих залишкових концентрацій іонів металів стосовно жорстких вимог до міри очищення стічних вод в Україні. Особливо це стосується аміачних та органічних комплексів, які на даний час є найбільш розповсюдженими у багатоконпонентних металовмісних водах.

При додаванні до стічної води, що містить аміачні комплекси, сульфід уможливіє протікання реакції утворення сульфід металу:



Константа рівноваги цієї реакції:

$$K_{piv} = \frac{[Me(NH_3)_m]^{2+} [S^{2-}]}{[NH_3]^m}. \quad (3.11)$$

Константа нестійкості комплексного аміачного катіону при вторинній дисоціації дорівнює:

$$K_{нест} = \frac{[Me^{2+}] [NH_3]^m}{[Me(NH_3)_m]^{2+}}. \quad (3.12)$$

Тоді рівняння (3.12) з урахуванням рівняння (3.13) можна записати:

$$K_{piv} = \frac{[Me(NH_3)_m]^{2+} [S^{2-}] [Me^{2+}]}{[NH_3]^m [Me^{2+}]} = \frac{DP_{MeS}}{K_{нест}}. \quad (3.13)$$



Приймаючи, що в стічну воду додається кількість сульфідів еквівалентна концентрації комплексного іону, можна оцінити можливість осадження металів сульфідом з аміачних розчинів, а також визначити концентрацію аміачного комплексу металу, що залишається у водному розчині при уведенні сульфідів, в залежності від початкової концентрації аміаку NH_3 :

$$[M(NH_3)_m]^{2+} = \sqrt{\frac{DP_{MeS}[NH_3]^m}{K_{нест}}}. \quad (3.14)$$

Подібним чином можна розрахувати залишкові концентрації іонів металів при наявності ціанідних та інших комплексів.

Як показують розрахунки (табл. 3.15), іони кадмію, міді, цинку та нікелю, що утворюють аміачні комплекси, можуть досить легко практично повністю осаджуватись сульфідами. Це пояснюється тим, що константи нестійкості комплексних аміачних іонів мають значно більшу величину порівняно з добутками розчинності відповідних сульфідів. Навпаки, константи нестійкості комплексних ціанідних іонів мають меншу величину, що не дозволяє осаджувати метали сульфідами, особливо нікелю та кадмію, до прийнятних величин ($< 0,01$ мг/л).

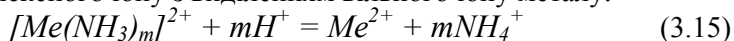
Таблиця 3.15
Розрахункові залишкові концентрації деяких іонів металів (мг/л)
при їх осадженні сульфідом із комплексних іонів в залежності
від концентрації амонію / ціаніду (мг/л)

Концентрація	Залишкові концентрації іон металу			
	Кадмій	Мідь	Нікель	Цинк
1500	$0,5 \cdot 10^{-8} / 5,6 \cdot 10^4$	$0,45 \cdot 10^{-9} / 1,6$	$0,42 \cdot 10^{-3} / 1,9 \cdot 10^8$	$0,55 \cdot 10^{-3} / 3,25$
150	$0,5 \cdot 10^{-11} / 5,6 \cdot 10^1$	$0,45 \cdot 10^{-11} / 1,6 \cdot 10^{-2}$	$0,42 \cdot 10^{-6} / 1,9 \cdot 10^5$	$0,55 \cdot 10^{-5} / 3,25 \cdot 10^{-2}$
15	$0,5 \cdot 10^{-14} / 5,6 \cdot 10^{-2}$	$0,45 \cdot 10^{-13} / 1,6 \cdot 10^{-4}$	$0,42 \cdot 10^{-9} / 1,9 \cdot 10^2$	$0,55 \cdot 10^{-7} / 3,25 \cdot 10^{-4}$

Примітка: розрахунки наведені при еквівалентній кількості іонів металу і сульфідів.



В тому випадку, якщо потрібно забезпечити повне попереднє руйнування комплексного іону, то стічну воду підкислюють, в результаті чого протікає процес руйнування комплексного іону з виділенням вільного іону металу:



і подальшому введенні сульфіді іон металу випадає у осад:



Однак результати експериментальних досліджень (табл. 3.16) не відповідають в повній мірі розрахунковим даним. Так, при очищенні амонійних розчинів від іонів важких металів за допомогою сульфіді натрію без попереднього руйнування комплексів підкисленням, вилучення міді і нікелю можливе тільки до залишкових концентрацій 1,5-2,0 мг/л при значному надлишку реагенту (100-200%). При цьому цинк вилучається значно глибше, до концентрацій 0,09-0,11 мг/л навіть без надлишку реагенту. Складніший вплив на ступінь вилучення має підкислення вихідного розчину. Зокрема, підкислення аміачних розчинів практично не впливає на ступінь очищення від іонів нікелю, в той час, як вилучення міді можливе до 0,3-0,5 мг/л у діапазоні рН 3-7 і значному надлишку реагенту, а іони цинку знижуються до концентрацій менших 0,01 мг/л.

На основі сульфідів або деяких органічних сполук різними західними фірмами синтезовані спеціальні нові реагенти (Replex 864, TMT 15, Purigal P21, Metalsorb ZT, Antiplex, AW 10), що рекомендуються для осадження іонів металів з комплексних сполук. Так, Purigal P21 синтезований на основі діалкілдітіокарбамідану, а один із розповсюджених реагентів TMT 15, який випускається німецькою фірмою DEGUSSA AG, – на основі сульфіді і має загальну формулу $C_3N_3Na_3S_3$.

Ці реагенти представляють собою маслянисті рідини з специфічним запахом, мають сильнолужне середовище і дозуються без розрідження водою безпосередньо в стічну воду. Вони можуть використовуватись для доочищення стічної води від залишкових іонів важких металів і вилучення металів з



комплексних сполук, особливо стійких, таких як ЕДТА, тетрааміни, тіосульфати, поліаміни та ін.

Таблиця 3.16

Залишкові концентрації іонів деяких металів (в чисельнику) і кінцеве рН аміачних розчинів (в знаменнику) при їх очищенні за допомогою сульфідів натрію

рН вихідного розчину	Стехіометричне співвідношення - метал : Na_2S	Мідь/рН	Нікель/рН	Цинк/рН
11,5 (без підкислення розчину)	1 : 1,0	29,0/11,5	8,75/11,55	0,103/11,5
	1 : 1,5	16,5/11,5	5,0/11,6	0,11/11,55
	1 : 2,0	1,50/11,6	2,04/11,65	0,09/11,55
3,0 (з попереднім підкисленням)	1 : 1,0	2,0/3,0	15,5/3,05	6,55/3,25
	1 : 1,5	0,5/3,05	14,5/3,15	4,87/3,32
	1 : 2,0	0,35/3,10	11,2/3,35	0,09/4,26
5,0 (з попереднім підкисленням)	1 : 1,0	2,0/6,10	13,75/5,65	0,18/6,89
	1 : 1,5	0,7/6,50	8,8/5,70	0,036/7,15
	1 : 2,0	0,2/7,30	1,37/5,85	<0,01/7,75
7,0 (з попереднім підкисленням)	1 : 1,0	11,7/7,70	15,75/7,25	0,073/7,30
	1 : 1,5	2,3/7,75	14,75/7,35	0,41/7,36
	1 : 2,0	0,25/7,84	1,62/7,50	<0,01/7,90
9,0 (з попереднім підкисленням)	1 : 1,0	29,0/9,03	20,0/9,0	0,11/9,01
	1 : 1,5	15,0/9,03	12,5/9,0	0,087/9,04
	1 : 2,0	0,42/9,05	3,3/9,03	0,072/9,08

Примітка: вихідна концентрація іонів металів становить для міді – 32,5 мг/л, нікелю – 50 мг/л, цинку – 38,2 мг/л

Зокрема, ці реагенти широко застосовуються для очищення стічних вод від іонів важких металів такими всесвітньо відомими водоочисними фірмами, як Schering, Blasberg, Schlotter.

Значна глибина вилучення металів досягається за рахунок утворення з ними труднорозчинних сполук, які мають добуток розчинності у межах $10^{-29} - 10^{-47}$, що в деяких випадках менше добутку розчинності сульфідів. В більшості ці реагенти можуть функціонувати в широкому діапазоні рН, що дозволяє



проводити очищення стічних вод без регулювання рН середовища (табл. 3.17). Кількість реагентів, що рекомендується для осадження іонів деяких важких металів, залежить від їх атомної маси і коливається у межах 8-20 л на один кг металу (табл. 3.18).

Таблиця 3.17

Діапазони рН застосування спеціальних реагентів для осадження іонів деяких важких металів

Реагент	Іон металу						
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}
TMT 15	3-10	3-10	3-10	3-10	3-10	-	-
Metalsorb ZT	2-14	2-14	2-14	2-9	2-14	2-6	2-9
Replex 864	6-14	-	6-14	6-9	6-13	6-7	6-9
Purigal P21	5-8,5	5-8,5	5-8,5	5-8,5	5-8,5	5-8,5	5-8,5

Таблиця 3.18

Мінімальна кількість спеціального реагенту для осадження іонів деяких важких металів (л/кг металу)

Реагент	Іон металу							
	Cu^{2+}	Pb^{2+}	Ni^{2+}	Zn^{2+}	Cd^{2+}	Cr^{3+}	Fe^{3+}	V^{4+}
TMT 15	18	5,5	20	20	10	-	-	-
Metalsorb ZT	14	6	15	14	8	18	16	18
Replex 864	8	-	8	7,2	4,2	14	8,5	-
Purigal P21	10	32	9	10	18	10	9	8

Дослідження по очищенню води, що вмішувала деякі комплекси важких металів, проводились при рекомендованих дозах реагентів з 30%-ним надлишком. Після перемішування реагенту з водою на протязі 30 хвилин проводилось фільтрування обробленої води. Як показують результати дослідів (табл. 3.19), в очищеній воді концентрація іонів важких металів знижується до 0,06-0,46 мг/л, що відповідає ступені очищення води при застосуванні сульфідів для аміачних комплексів.



Таблиця 3.19

Результати вилучення комплексів важких металів деякими спеціальними синтезованими реагентами

Реагент	Показник	Мідь	Нікель	Кадмій	Свинець
Purigal P21	Комплекс	аміачний	аміачний	-	-
	Метал, мг/л	8-10/ 0,02-0,06	30-40/ 0,14-0,2	-	-
	Eh, mV	+120/+10	+80/-20	-	-
TMT 15	Комплекс	аміачний-ЕДТА	поліаміновий	аміачний	відсутній
	Метал, мг/л	1000-100/ 0,18-0,34	150/0,40	1000/ 0,30	80/0,46
	Eh, mV	+60/-40	-	+50/-40	+150/+10

Примітка: в чисельнику – вихідні параметри, в знаменнику після очищення

Застосування реагенту TMT 15 для очищення реальної стічної води, що утворюється при мокрому очищенні газових викидів від іонів важких металів, показало, що особливо токсичні свинець, кадмій, ртуть досить глибоко вилучаються з води. В той же час, як було наведено вище, досягнення лімітованих в Україні концентрацій міді, нікелю, цинку є проблематичним (табл. 3.20).

Таблиця 3.20

Результати очищення стічних вод від газових викидів із застосуванням TMT 15

Доза, мл/м ³	свинець	кадмій	мідь	нікель	ртуть	цинк
Вихідна вода*	8,15	0,41	4,35	0,09	1,89	53
0	0,013	0,31	0,05	<0,04	1,46	<0,1
50	0,008	<0,032	0,05	<0,04	<0,0014	<0,1
75	0,004	<0,032	0,05	<0,04	<0,0014	<0,1
100	<0,002	<0,032	0,04	<0,04	<0,0014	<0,1
150	<0,002	<0,032	0,04	<0,04	<0,0014	<0,1

Примітки: 1- стічна вода нейтралізована вапном до pH = 9,0; 2-* pH вихідної стічної води 0,6



Як вказують фірми-розробники, спеціальні реагенти є більш екологічнобезпечними для обслуговуючого персоналу, матеріалів та навколишнього середовища, ніж реагенти-сульфіди. Вони легко розкладаються на спорудах біологічної очищення води звичайним активним мулом на 80%, а адаптованим – на 90-91%. Оскільки реагенти мають подібно до сульфідів відновлювальні властивості, то при необхідності нейтралізація їх надлишку може проводитись за допомогою залізних коагулянтів або слабких окиснювачів, наприклад пероксиду водню.

Як видно з таблиці 3.18, для осадження рекомендується досить значна кількість реагенту, яка коливається у межах від 6-8 до 18-20 мл на один грам металу. Вважаючи, що вартість реагентів коливається у межах 1,8-2,3 USD за один літр, можна оцінити мінімальну вартість очищення стічної води у 1,5-4,5 цента за один грам металу. Враховуючи транспортні та експлуатаційні витрати, необхідність дозування надлишку реагенту вартість вилучення одного мг металу буде становити 5-10 центів. При середній концентрації іонів важких металів 30-300 мг/л вартість очищення води буде становити від 1,5-3 до 15-30 доларів за 1м³. Тобто використання спеціальних реагентів, особливо в умовах України, пов'язано із значними грошовими витратами. Тому застосування цих реагентів може бути рекомендовано у випадках, якщо для вилучення металів із сильних комплексів немає альтернативи або при глибокому доочищення стічної води від залишкових комплексів чи особливо токсичних металів (свинцю, ртуті, кадмію), коли витрати реагентів мінімальні.

Значний негативний вплив на осадження іонів важких металів у вигляді гідроксидів має наявність органічних сполук і особливо поверхнево-активних речовин, які широко використовуються у промисловості. Так при концентрації аніоноактивної ПАР у вихідному розчині до 1-2 мг/л залишкові концентрації іонів металів в очищеній воді підвищуються у 1,5-2,0 рази, а при збільшенні концентрації ПАР до 30 мг/л відбувається значне зростання залишкових концентрацій міді до 201 мг/л, нікелю – до 99 мг/л, цинку – до 176 мг/л, хрому(III) –



до 210 мг/л, тобто ступінь вилучення міді, цинку і хрому(III) не перевищує 53-63%, нікелю - 83% (табл. 3.21).

Таблиця 3.21

Вплив концентрації аніоноактивної ПАР на осадження іонів важких металів у вигляді гідроксидів

Метал	Залишкова концентрація іонів металу (мг/л) при концентрації ПАР (мг/л) у розчині					
	0	0,5	2,0	4,0	20,0	60,0
Мідь	450	0,18	0,22	0,28	1,43	201
Нікель	575	0,61	0,88	1,36	1,68	99
Цинк	480	0,12	0,13	0,22	109,7	176
Хром(III)	575	0,052	0,054	0,07	1,75	210

Примітка: величина рН підлучування розчинів – 10,0.

Якщо при малих концентраціях ПАР фільтрат стічної води був прозорим, то при високих концентраціях у всіх випадках він був мутним із жовтим відтінком. Це можна пояснити стабілізуючою дією ПАР на частинки гідроксидів металів за рахунок адсорбції на міжфазній границі [54]. Наприклад, у присутності в стічній воді 100 мг/л алкиларилсульфонатів або алкиларилсульфатів вміст завислих частинок у вигляді колоїдної зависі гідроксидів металів підвищується до 22-40 мг/л, яка практично не осаджується і не відфільтровується [100]. Крім того, в присутності різних органічних сполук (солей винної, лимонної і інших органічних кислот, сахаридів, крохмалю, клітковини та інше) більшість гідроксидів може розчинятись у воді з утворенням комплексних сполук [101; 102]. Колоїдні частинки гідроксидів металів стабілізуються і при подальшому фільтруванні легко проходять крізь пори фільтру в освітлену воду, знижуючи, тим самим, ступінь очищення води.

Додаткове доочищення стічної води, яка вміщує ПАР, після осадження іонів важких металів у вигляді гідроксидів, показала, що додавання сульфід натрію має незначний вплив на ступінь очищення і не перевищує 10-30% (табл. 3.22). Особливо незначний вплив додавання цього реагенту мало на іони цинку, концентрація якого практично не змінювалась.



Фільтрат у всіх випадках був мутним із великою наявністю мілких колоїдних частинок. При додатковому уведенні алюмінієвого коагулянту концентрація міді і нікелю знижувалась до 0,4-0,5 мг/д, а цинку до 10-13 мг/л. Фільтрат у всіх випадках був прозорим, але зафарбленим, що вказувало на наявність органічних комплексних сполук ПАР з металами.

Доочищення води від іонів хрому(III) показало, що залізний коагулянт практично не впливає на ступінь очищення. При його введенні і фільтруванні води фільтрат залишається мутним без ознак коагуляції у всьому діапазоні рН середовища. Додавання алюмінієвого коагулянту приводило до помітної коагуляції і значному вилученню іонів хрому(III) при фільтруванні води. Тобто при наявності ПАР в стічній воді потрібний ступінь вилучення ІВМ може бути досягнутий тільки при попередньому або супутньому вилученню ПАР до концентрацій менших 1-2 мг/л.

Таблиця 3.22

Залишкові концентрації ІВМ при доочищенні стічної води різними реагентами з вихідним вмістом аніонактивної ПАР 20 мг/л і попередньому осадженні $NaOH$

Технологія доочищення	Метал			
	Мідь	Нікель	Цинк	Хром(III)
+ $NaOH$	1,43	1,68	109,7	1,75
+ Na_2S	1,0	1,05	108,8	-
+ $Na_2S + Al_2(SO_4)_3$	0,49	0,41	12,9	-
+ $FeCl_3$	0,61	0,38	18,6	1,75
+ $Al_2(SO_4)_3$	0,56	0,40	14,3	0,28

Примітки: 1-Дози реагентів: Na_2S : метал – 2:1, коагулянт – 100мг/л;
2 – рН середовища при уведенні залізного коагулянту – 9,0, алюмінієвого – 7,5

Таким чином, при очищенні металовмісних багатокомпонентних стічних вод від іонів важких металів необхідно зауважити наступне. При низькій мінералізації води, незначному вмісті органічних сполук осадження іонів важких металів із металовмісних стічних вод в основному підпорядковується закономірностям, характерним для водних розчинів.



Однак навіть в цих випадках ступінь осадження у вигляді гідроксидів, карбонатів, фосфатів не дозволяє досягнути лімітів, встановлених у різних регіонах України. Більш глибоке осадження може бути досягнуто при осадженні у вигляді сульфідів, але при умові обов'язкового застосування коагулянтів.

Наростання мінералізації водної фази до 500 мг/л і вище, наявність органічних сполук, особливо ПАР, що є характерним для сучасних металовмісних багатокомпонентних стічних вод, різко підвищує розчинність нерозчинних сполук іонів важких металів, що збільшує концентрацію іонів металів у очищеній воді. Це потребує обов'язкового застосування методів доочищення від ІВМ очищеної стічної води, особливо в присутності органічних домішок, а при їх великих концентраціях попереднього або супутнього вилучення органіки. У всіх випадках реагентного осадження металів важливим є процеси точного регулювання величини рН.

3.4. Окисно-відновні процеси при очищенні стічних вод

3.4.1. Відновлення домішок

Процеси відновлення використовуються для очищення стічних вод від токсичних домішок, які у відновленій формі менш токсичні. При очищенні металовмісних багатокомпонентних стічних вод відновлення в основному використовується для очищення від солей хромової кислоти, яка навіть у малих концентраціях надзвичайно токсична. У цьому випадку хром(VI) відновлюється до хрому(III), який потім осаджується у вигляді гідроксиду. В більшості випадків в якості відновників застосовують сірковмісні реагенти, а також сполуки двовалентного заліза або металеве залізо, яке розчиняють в сильно кислому середовищі або під дією електричного струму для утворення іонів заліза(II). При високих концентраціях хрому(VI) можливе застосування його прямого електрохімічного відновлення на катоді, який є донором



електронів [10;15; 37; 103]. Використання сірковмісних речовин дозволяє отримати мінімальний об'єм утвореного осаду, але значно підвищує мінералізацію очищеної стічної води. Застосування залізних відновників приводить до збільшення об'єму осаду в 2-3 рази, однак мало впливає на ріст мінералізації водної фази, а при використанні електрохімічного уведення іонів двовалентного заліза (електрокоагуляції) навіть зменшити її на 10-20% за рахунок сорбції аніонів на гідроксидах хрому(III) і заліза(III).

При використанні сірковмісних реагентів відновлення протікає в основному за рахунок взаємодії хрому(VI) з бісульфітом, який утворюється внаслідок їх розчинення у воді. Відновлення хрому(VI) сірковмісними реагентами проводиться у кислому середовищі при $pH < 2,5-3,0$, оскільки при вищих pH різко збільшується тривалість процесу і відновлення стає неповним, що потребує надлишку реагенту від теоретичного у 2-2,5 рази [37; 86; 117]. При pH середовища вище 4,0 відновлення хрому(VI) може зовсім зупинитись незалежно від надлишку відновника у стічній воді. Зниження початкової концентрації хрому(VI) до 20-80 мг/л потребує збільшення дози відновника на 50-80% [16]. Тобто, обробка стічної води включає підкислення, введення відновника і подальше підлужування для осадження гідроксиду хрому(III).

Відновлення хрому(VI) двовалентним залізом та його сполуками може проходити у всій області pH середовища. Найбільш розповсюдженим є відновлення у кислому та нейтральному середовищі з наступним введенням луку для осадження іонів заліза і хрому(III). Вказується [37], що швидкість реакції відновлення хрому(VI) залізом (II) повинна підвищуватись при збільшенні концентрації водневих іонів і гальмуватись при наявності іонів заліза(III) згідно такої залежності :

$$-\frac{d[Cr^{6+}]}{dt} = k \frac{[Cr^{6+}]^{1.7} [Fe^{2+}]^2 [H^+]^2}{[Fe^{3+}]} \quad (3.17)$$

Однак відповідно іншим теоретичним і експериментальним даним [71] збільшення концентрації іонів



водню призводить до різкого зниження швидкості реакції за рахунок їх стабілізаційної дії на розчини заліза(II) по відношенню до окиснення. При цьому розрахунки стандартних потенціалів реакції окиснення заліза(II) також показують, що гідрат закису заліза(II) є більш сильним відновником, ніж іони заліза(II) [42]. Зазначається, що при застосуванні солей заліза(II) більш доцільним є введення луку для підвищення рН середовища з наступним додаванням відновника, що дозволяє відмовитись від попереднього підкислення стічних вод. Однак при цьому не враховується той чинник, що при відновленні протікає процес утворення гідроксидів заліза(III) і хрому(III), який приводить до неконтрольованого зниження рН середовища, в результаті чого досить важко витримати оптимальне рН для осадження гідроксидів хрому(III). З іншої сторони, попереднє передозування луку може привести до отримання рН, вище оптимальних, що при наявності іонів хлору приводить до повторного розчинення осаджених гідроксидів хрому(III), яким в цьому випадку притаманні амфотерні властивості [23]. Тобто, при відновленні в лужному середовищі потрібне подвійне регулювання рН стічної води, яке проводять до введення відновника і після протікання реакції відновлення.

Теоретично оцінювати ступінь відновлення хрому(VI) можливо за значеннями окисно-відновного потенціалу E_h , який створюється різними відновниками (табл. 3.23). Однак на практиці при потенціометричному контролі за відновленням хрому(VI) за допомогою E_h виникає ряд труднощів. Так, експериментальні дані згідно [83, 104] показують, що при застосуванні сірковмісних відновників присутність в хромвмісних стічних водах таких домішок, як мідь, цинк, нікель, алюміній, кадмій, не змінює сильно криві потенціометричного титрування і дозволяє контролювати стрибок величини E_h . В той же час, наявність катіонів заліза(III) в кількості більше 25-30 мг/л досить негативно впливає на визначення кінця реакції, а при вмісті заліза більше 40 мг/л контроль відновлення по величині E_h робиться практично неможливим. Вказується, що усунення перешкод з боку катіонів заліза є важливою проблемою при потенціометричному



контролі, оскільки залізо майже завжди є присутнім у хромвмісних стічних водах або товарних сірковмісних реагентах, застосовуваних для відновлення хрому(VI) [32; 105; 106].

Таблиця 3.23

Потенціали хімічних реакцій відновлення хрому(VI)

pH	Відновник		Окисник	
	Напівреакція	Потенціал	Напівреакція	Потенціал
1	$SO_3^{2-} - 2e + H_2O = SO_4^{2-} + 2H^+$	$Eh = 0.141 + 0.0295 \lg \left[\frac{SO_4^{2-}}{SO_3^{2-}} \right]$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$Eh = 1.196 + 0.0098 \lg \left[\frac{Cr_2O_7^{2-}}{[Cr^{3+}]^2} \right]$
1	$Fe^{2+} - e = Fe^{3+}$	$Eh = 0.771 + 0.059 \lg \left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}} \right]$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$Eh = 1.196 + 0.0098 \lg \left[\frac{Cr_2O_7^{2-}}{[Cr^{3+}]^2} \right]$
3	$Fe^{2+} - e + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$	$Eh = 0.526 - 0.059 \lg [Fe^{2+}]$	$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	$Eh = 1.196 + 0.0098 \lg \left[\frac{Cr_2O_7^{2-}}{[Cr^{3+}]^2} \right]$
6	$Fe^{2+} - e + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$	$Eh = 0.005 - 0.059 \lg [Fe^{2+}]$	$Cr_2O_7^{2-} + 8H^+ + 6e = 2Cr(OH)_3 + H_2O$	$Eh = 0.769 + 0.0098 \lg [Cr_2O_7^{2-}]$
10	$Fe(OH)_2 - e + H_2O = Fe(OH)_3 + H^+$	$Eh = -0,320$	$CrO_4^{2-} + 4H_2O + 3e = Cr(OH)_3 + 5OH^-$	$Eh = 0.401 + 0.0197 \lg [CrO_4^{2-}]$

Більш утрудненим є потенціометричний контроль при використанні залізовмісних відновників. Так, в [103; 104] вказується, що при $pH > 2-2,5$ неможливо вести потенціометричний контроль за процесом відновлення, оскільки залізо(III) і хром(III) починають утворювати гідроксиди



металів, і на відміну від теоретичних залежностей стрибок потенціалу не спостерігається.

Тобто, проведення потенціометричного контролю за процесами відновлення хрому(VI) потребує подальшого вивчення і дослідження. Зокрема, не розглядається можливість впливу на величину E_h зміни рН середовища в процесі окисно-відновної реакції, внаслідок введення реагентів-відновників, зміни співвідношення концентрацій реагуючих речовин.

Теоретичні розрахунки та побудова кривих титрування розчину хрому(VI) відновниками згідно рівнянь, наведених в табл. 3.23, показують, що при застосуванні сірковмісного відновника величина стрибка E_h складає 700-900 мВ (рис. 3.1). При використанні залізного відновника величина стрибка E_h значно менша і знаходиться у межах 200-500 мВ (рис. 3.2). Як видно, підвищення початкової величини рН середовища приводить до зниження E_h початку і підвищення E_h кінця стрибка потенціалу, тобто, до звуження величини стрибка з відповідним зміщенням точки еквівалентності відновлення хрому(VI).

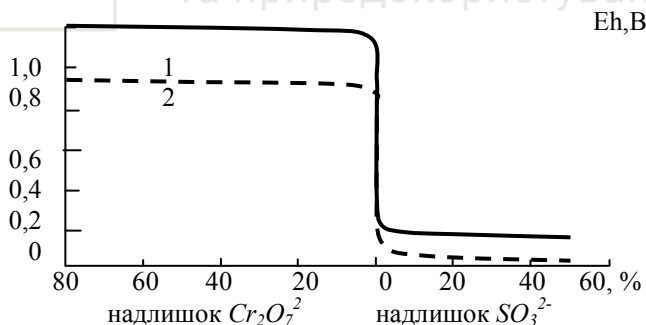


Рис. 3.1. Теоретична крива потенціометричного титрування розчину хрому(VI) розчином Na_2SO_3 при рН: 1- (1); 3- (2)

Проведені нами досліді тільки частково підтверджують літературні дані по зміні величини E_h . Так, детальне вивчення відновних процесів при введенні сірковмісних відновників, які мають лужну реакцію, показує, що при реакції відновлення

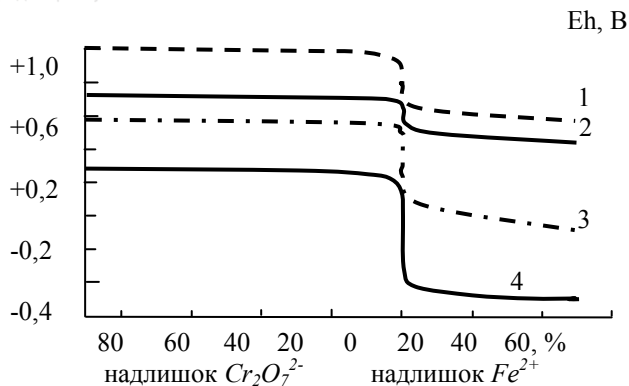


Рис. 3.2. Теоретична крива потенціометричного титрування розчину хрому(VI) розчином $FeSO_4$ при pH: 1- (1); 3- (2); 6- (3); 10 – (4)

протікає підвищення pH середовища на 0,5-2,0 одиниці, що приводить до деякого згладжування стрибка зміни E_h . При цьому збільшення вихідної концентрації хрому(VI) підвищує ріст pH середовища. Однак стабілізація pH розчину за рахунок його підкислення після додавання кожної порції відновника навіть при наявності іонів заліза(III) в розчині дозволяє реєструвати стрибок зміни E_h , величина якого знаходиться у межах 250-350 мВ (рис. 3.3), що декілька менше розрахункових даних.

При цьому незважаючи на те, що на початкові значення E_h впливають вихідні концентрація хрому(VI) і pH, кінцева величина E_h незалежно від зміни кривої завжди знижується до значень +(150-250)мВ і коливається в деяких фіксованих межах (50-150) мВ. Тобто, при відновленні хрому(VI) сірковмісними відновниками можливий стабільний контроль процесу за допомогою E_h навіть при наявності у стічній воді іонів заліза(III) при умові стабілізації pH середовища кислотою, особливо необхідної при величинах pH більших 2,5.

Проведені дослідження показали, що при введенні відновника $FeSO_4$, який має кислу реакцію, pH середовища знижується з відповідним підвищенням E_h , а стрибок цієї величини у процесі відновлення спостерігається тільки в сильнокислому середовищі

при $\text{pH} < 1,0$ (рис. 3.4).

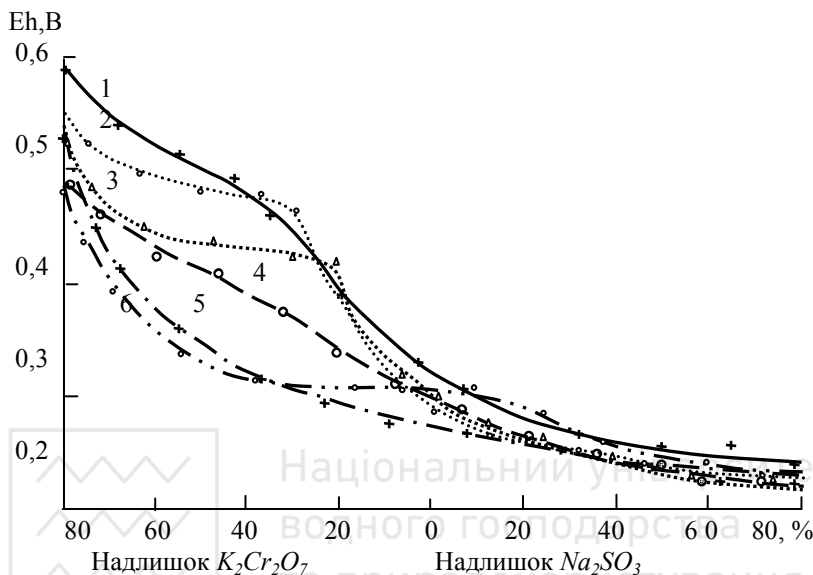


Рис. 3.3. Експериментальна залежність зміни Eh при відновленні хрому(VI) за допомогою Na_2SO_3 при концентрації хрому(VI) 50 (4,6) і 300 (1-3,5) мг/л, pH розчину 2 – (1,2,4,6) і 3 – (3,5), без (1,4,5) та (2,3,6) стабілізацією pH розчину (вимірювальний електрод-платиновий)

При стабілізації величини pH розчину після додавання кожного порції відновника стрибок потенціалу фіксується незалежно від pH розчину (рис. 3.5). Найбільший стрибок потенціалу спостерігається в лужному середовищі при $\text{pH} = 10$, найменший при $\text{pH} = 3$, що підтверджує теоретичні дані і відповідні розрахунки (див. рис. 3.1).

Негативним фактором, що впливає на зміщення точки еквівалентності відновлення хрому(VI), є зміна його вихідної концентрації у стічній воді. Наприклад, згідно теоретичних розрахунків при зниженні концентрації хрому(VI) від 300 до 50 мг/л не тільки зміщується потенціал точки еквівалентності в



межах 40-50 мВ, а також міняється початкове значення величини Eh стічної води, особливо при більших коливаннях вихідної концентрації хрому(VI). Це пояснюється тим, що коли у більшості випадків криві потенціометричного титрування не залежать від розбавлення розчинів, оскільки в рівняння Нернста-Петерса входить співвідношення окисленої і відновленої форм речовини, то у випадку відновлення хрому(VI) таке співвідношення із розбавленням стічної води буде мінятися, так як згідно наведених вище рівнянь (див. табл. 3.23) стехіометричні коефіцієнти окисленої і відновленої форм хрому мають різні ступені [1].

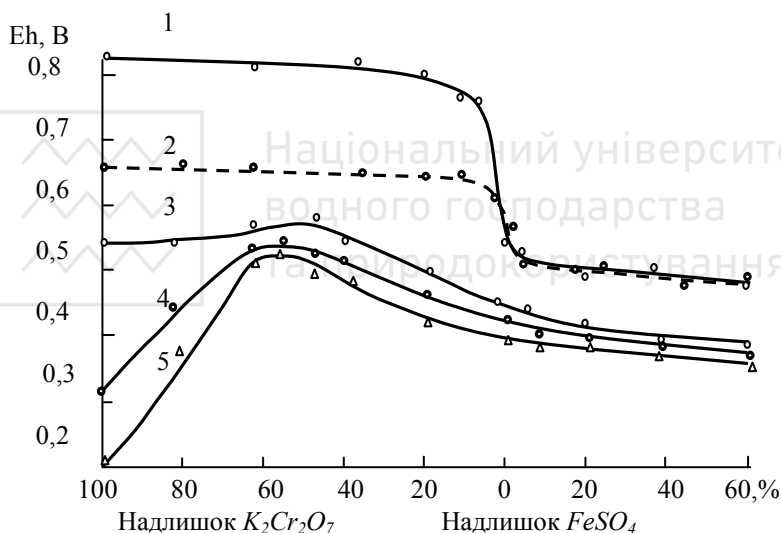


Рис.3.4. Експериментальна залежність зміни Eh при відновленні хрому(VI) за допомогою $FeSO_4$ при концентрації хрому(VI) 50 (2) і 300 (1,3-5) мг/л, рН розчину 1 – (1,2), 3 – (3), 6 – (4), 10 – (5) без стабілізації рН розчину (вимірювальний електрод – платиновий)

Ці дані підтверджується експериментальними результатами. Так, якщо при концентрації хрому(VI) 300 мг/л величина стрибка Eh була не менше 300 мВ незалежно від виду



відновника, то при концентрації 50 мг/л стрибок не перевищував 150 мВ.

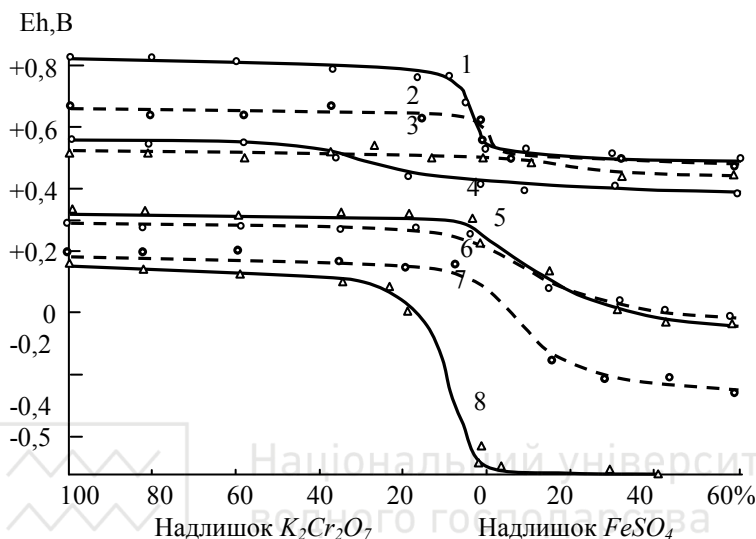


Рис. 3.5. Експериментальна залежність зміни Eh при відновленні хрому(VI) за допомогою $FeSO_4$ при концентрації хрому(VI) 50 (2,4,6) і 300 (1,3,5) мг/л, pH розчину – (1,2), 3 – (3,4), 6 – (5,6), 10 – (7,8) з стабілізацією pH розчину (вимірювальний електрод – платиновий)

На практиці при малих концентраціях хрому(VI) утруднюється потенціометричний контроль за процесом відновлення, оскільки при значних коливаннях концентрації хрому(VI) кінцеве значення величини Eh у точці еквівалентності буде також постійно змінюватись, а при наявності інших впливаючих факторів (різних домішок, можливих коливань концентрацій компонентів стічної води та ін.) стрибок буде згладжений, що не дасть можливість фіксації кінця реакції відновлення по величині Eh. Все сказане потребує в кожному випадку попереднього проведення лабораторних дослідів по визначенню основних параметрів відновлення з урахуванням конкретних параметрів стічної води. Це також дозволить врахувати характеристики електродної системи приладів, які будуть використовуватись для вимірювання величини Eh.



Таким чином, можливі декілька варіантів використання контролю величини E_h за процесом відновлення хрому(VI) (табл. 3.24). При малій концентрації хрому(VI) до 10-15 мг/л найдоцільніше застосовування відновлення за допомогою електрохімічно генерованих іонів заліза(II) (електрокоагуляції) або залізного купоросу $FeSO_4$ з дозою, орієнтованою на найвищу концентрацію хрому(VI). У цьому випадку поточний контроль за процесом відновлення не проводиться, оскільки прийнята доза відновника забезпечує повне відновлення навіть максимальної концентрації хрому(VI), а деякий надлишок утвореного осаду не відіграє суттєвої ролі відносно кількості обробленої води. При концентрації хрому(VI) від 10-15 до 30-50 мг/л більш раціональніше використовувати реагентне відновлення за допомогою $FeSO_4$ або іонів заліза(II), отриманих окремо, наприклад при розчиненні стружки або металевого заліза у кислоті аналогічно першому варіанту. Як показують проведені нами промислові досліді, електрокоагуляція в цьому випадку неприйнятна в зв'язку з можливістю пасивації залізних електродів.

При відносно постійній концентрації хрому(VI) в межах від 50 до 300 мг/л і коливанні не більше 10-20% доцільніше застосування сірковмісного відновника і потенціометричного контролю за закінченням реакції відновлення вимірюванням заздалегідь визначеного кінцевого значення величини E_h . Цей варіант дозволяє повністю автоматизувати процес відновлення і отримати мінімальний об'єм утвореного осаду. При концентрації хрому(VI) в межах від 50 до 300 мг/л і значних коливаннях концентрацій незалежно від виду відновника потрібно застосовувати тільки непроточні схеми обробки води з хімічним контролем вмісту хрому(VI) після кожного порційного додавання відновлювального реагенту. Оскільки в цьому випадку величина E_h кінця реакції відновлення буде коливатись в значних межах, то застосування потенціометричного контролю неможливо.

При концентрації хрому(VI) вище 300 мг/л найдоцільніше застосування сірковмісного відновника, оскільки використання залізного відновника приводить до збільшення



об'єму утвореного осаду у 3-5 разів. В цьому варіанті звичайно оброблюються відносно малі об'єми стічної води, що дає можливість застосування непроточних режимів. При стабільній концентрації хрому(VI) можливе застосування потенціометричного або хімічного контролю за відновленням, а при нестабільній – хімічного контролю. При малих витратах стічної води (до 1-10 м³/добу), а при відповідному обґрунтуванні для більших витрат доцільніше застосування непроточних режимів відновлення хрому(VI) незалежно від його вихідної концентрації за допомогою сірковмісних або залізних відновників.

Таблиця 3.24

Характеристика технологій відновлення хрому(VI) в залежності від його концентрації у металовмісній стічній воді

Концентрація хрому (VI)	Застосування реагентів		Режим руху води	Поточний контроль відновлення	
	Відновник	Реагент для стабілізації рН		Хімічний	Потенціометричний
До 10-15 мг/л	1.Електрокоагуляція 2. FeSO ₄	Не використовується	Проточний	Відсутній	Відсутній
Від 10-15 до 30-50 мг/л	FeSO ₄	Не використовується	Проточний	Відсутній	Відсутній
Від 50 до 300 мг/л і коливанні небільше 10-20%	Сірковмісний відновник	Кислота	Проточний	Відсутній	Проводиться
Від 30-50 до 300 мг/л і значних коливаннях концентрацій	1.Сірковмісний відновник 2.FeSO ₄	1.Кислота 2.Не використовується	Непроточний	Проводиться	Відсутній
Від 300 мг/л і більше	1.Сірковмісний відновник 2.FeSO ₄	1.Кислота 2. Кислота при рН<2,5 або луг при рН> 9,5	Непроточний	Проводиться (Відсутній)	Відсутній (Проводиться)



При проведенні потенціометричного контролю за процесом відновлення хрому(VI) обов'язковим є стабілізація рН після кожного порційного уведення розчину відновника. При відновленні за допомогою сірковмісного відновника краще проводити стабілізацію при рН менше 2,5 за допомогою кислоти, а при застосуванні залізного купоросу(II) - при рН не менше 9,5-10,0 за допомогою лугу або не більше 2,5 за допомогою кислоти. В обох випадках при рН відновлення менше 1,0-1,5 стабілізація не обов'язкова.

3.4.2. Окиснення домішок

При очищенні багатокомпонентних стічних вод найбільш практичне значення має окиснення металів і ціанідних комплексів з металами. Потрібно відмітити, що в металовмісних стічних водах іони металів в більшості випадків, окрім хрому(VI), знаходяться у відновленому стані (залізо, олово, кобальт та інші). Особливо це стосується найбільш поширеного забруднювача – іонів заліза(II). Підвищені концентрації іонів заліза в стічній воді спостерігаються при її очищенні від хрому (VI) із застосуванням для відновлення сульфату заліза (II) або електрокоагуляції із залізними електродами.

Внаслідок відносно високої розчинності гідроксиду заліза(II) в очищеній стічній воді досить часто не вдається досягнути лімітованих показників по іонам заліза (0,1-0,8 мг/л) для ряду регіонів України, в той час як інші іони важких металів вилучаються до необхідних концентрацій. У цих випадках застосовуються діаграми Пурбе для аналізу знаходження різних форм заліза у воді [23; 34]. Цікавим є спроби використання величини Eh для контролю за процесом утворення магнетиту при аерації розчинів, що вміщують іони заліза(II) [107]. В той же час, практичне застосування величини Eh, як контролюючого параметру, при очищенні стічних вод від заліза потребує подальшого вивчення і уточнення.

Більш відоме використання величини Eh для контролю за окисненням ціанідів. У літературі вказується про можливість контролю за закінченням реакції окиснення ціанідів за



допомогою величини E_h , але не наведені розрахунки кривих зміни окислювально-відновного потенціалу і можливі його кінцеві значення при закінченні реакції окиснення. Так, в [9] зазначається, що при закінченні реакції окиснення ціанідів спостерігається стрибок потенціалу в межах 100-120 мВ при кінцевому значенні цієї величини $+(0,05-0,1)V$, але наявність катіонів металу, органічних речовин зменшує або зовсім згладжує цей стрибок. Крім того, зовсім не розглядається такий чинник, як зменшення величини E_h (на 59 мВ на одну одиницю pH) при збільшенні pH середовища за рахунок дозування гіпохлориту натрію або інших реагентів, що не дозволяє отримати потрібне для протікання реакції значення E_h і на практиці приводить до значного передозування окисника. Це може привести до негативних наслідків, наприклад до виділення токсичного газоподібного хлору при змішуванні очищених стоків з кислими стічними водами. Не з'ясовані умови можливого протікання реакції окиснення хрому(III) у хром(VI) при змішуванні цих стоків із знешкодженими хромовмісними стічними водами.

Лабораторні і промислові дослідження показують, що підлужування стічної води з наступним відстоюванням і фільтруванням дозволяє вилучити основну кількість іонів заліза, але внаслідок високих значень добутку розчинності гідроксиду заліза(II) концентрація заліза(II) в фільтрованій стічній воді навіть при pH 9,5 складає 2,2-2,5 мг/л (табл. 3.25). Характерним є те, що після підлужування стічної води і утворення гідроксидів процес гідролізу іонів заліза (II) продовжується як при фільтруванні води безпосередньо після підлужування, так при відстоюванні і подальшому фільтруванні. Це особливо помітно при високих концентраціях іонів заліза(II), зокрема при очищенні стічних вод від травлення залізних виробів. Наприклад, якщо після підлужування стічної води до pH 8,0 фільтрат очищеної води мав pH 6,0 і концентрацію заліза 2,24 г/л, то після відстоювання і повторного фільтрування значення pH знизилось до 5,1 і концентрація заліза до 2,07 г/л. При підлужуванні вихідної води до pH 8.3 в фільтраті pH складало 6.48 і



концентрація заліза 0,68 г/л, а після відстоювання і фільтрування відповідно рН 5,5 і концентрація заліза 0,45 г/л.

Відомо, що при аерації окиснення іонів заліза(II) найкраще проходить у лужному середовищі [34]. Наші дослідження підтвердили каталітичний вплив гідроксиду заліза на процес окиснення заліза(II). Так, його окиснення протікає більш ефективніше після відстоюванні основної кількості гідроксиду заліза, ніж безпосередньо у фільтраті стічної води (після її відстоювання і наступного фільтрування) (табл. 3.26). Зокрема, залишкова концентрація загального заліза в першому випадку складала у середньому 0,19-0,33 мг/л, тоді як в другому випадку – 0,77-1,54 мг/л. При аерації стічної води разом з осадом при рН 8,5-9,0 залишкова концентрація загального заліза знижується в середньому до 0,35-0,18 мг/л.

Таблиця 3.25

Залежність концентрації іонів заліза від рН підлужування при очищенні стічної води виробництва залізного дроту

рН стічної води після седиментації, од.	1,6	7,5	7,8	8,0	8,3	8,5	8,7	9,5
рН стічної води після фільтрації, од.	1,6	5,6	5,8	6,0	6,5	6,8	7,6	9,3
Концентрація заліза після фільтрації, мг/л	9800	6500	5260	2240	680	162	38	2,5

Відомо, що у розчинах з концентрацією іонів заліза(II) >1000 мг/л і рН >5,4 аерація приводить до утворення магнетиту, яке супроводжується зниженням величини Eh на 400-500 мВ з наступним її підвищенням [107]. При рН<5,4 величина Eh не знижується, що пояснюється відсутністю утворення магнетиту.

Згідно проведених нами дослідів при аерації водних розчинів, що вміщують іони заліза (II) в концентрації 10-50 мг/л, незалежно від рН середовища величина Eh тільки підвищується і стабілізується після закінчення процесу окиснення (рис. 3.6). При цьому кінцеве значення величини Eh і тривалість її



стабілізації залежить, в першу чергу, від вихідної концентрації іонів заліза (II). Одночасно із величиною Eh знижується і стабілізується рН водного середовища.

Таблиця 3.26

Вплив рН на доочищення стічної води від іонів заліза(II) при її аерації

Індикатор	Од. виміру	Технологія доочищення стічної води			
		Підлужування-відстоювання	Підлужування-фільтрування	Підлужування-аерація-фільтрування	Підлужування-фільтрування – аерація – фільтрування
Fe^{2+}	Мг/л	74	34,5	0,21	0,96
Fe^{3+}	Мг/л	27,2	3,0	0,64	1,84
Fe^{2+}	Мг/л	39,8	0,7	0,187	0,61
Fe^{3+}	Мг/л	55,7	2,24	0,43	0,98
рН	Од.	8,05	8,07	8,25	8,50
Fe^{2+}	Мг/л	44,2	1,12	0,13	0,42
Fe^{3+}	Мг/л	40,5	0,23	0,21	0,23
Fe^{2+}	Мг/л	33,0	0,78	0,17	0,24
Fe^{3+}	Мг/л	42,5	0,19	0,09	0,13

Тобто, контроль процесу окиснення за зміною величини Eh при очищенні стічної води від іонів заліза (II) можливий тільки при стабільних концентраціях заліза у вихідній воді і точному регулюванні величини рН середовища. При коливаннях концентрацій заліза, різних рН підлужування контроль процесу окиснення за зміною величини Eh неможливий. Це пояснюється тим, що як початкове, так і кінцеве значення величини Eh середовища досить нестабільне, може коливатись у широких межах (від $-0,1$ до $+0,3$ В і більше), а рівновага окисно-відновної реакції встановлюється на протязі тривалого часу.

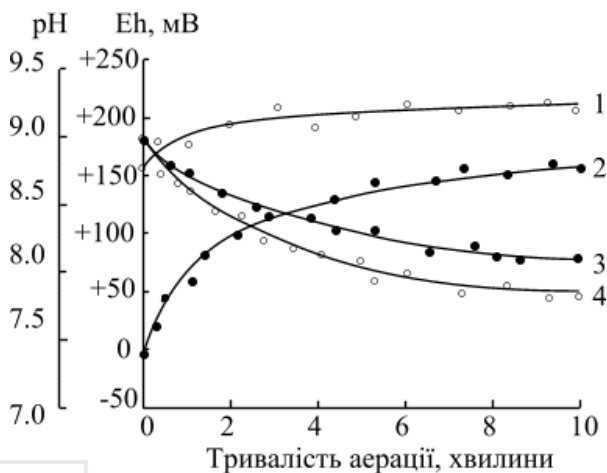


Рис. 3.6. Зміна окисно-відновного потенціалу Eh (1, 2) і активної реакції pH (3, 4) водного розчину з концентрацією іонів заліза (II) 10 мг/л (1, 4) і 50 (2, 3) мг/л від тривалості його аерації

При очищенні стічної води кінцева концентрація іонів заліза залежить від кількості ступенів розділення фаз і застосування аерації. Кількість ступенів розділення фаз визначається концентрацією заліза (II) у вихідній воді і вимогами до очищеної води (табл. 3.27). При високих концентраціях відновленої форми металів найбільш раціональною технологією очищення є осадження їх основної маси шляхом підлужування до відповідних величин pH з наступним розділенням твердої і рідкої фаз за допомогою осадження або флотації. Така обробка дозволяє отримати очищену воду з сумарною концентрацією іонів важких металів до 6-9 мг/л, а при додаткову фільтруванні освітленої води – до 0,8-2,0 мг/л. Додаткова аерація перед фільтруванням дозволяє знизити концентрацію заліза в очищеній воді до 0,2-0,5 мг/л. При флотації аерацію не застосовують, оскільки у цьому випадку протікає процес інтенсивного насичення стічної води бульбашками повітря [121].

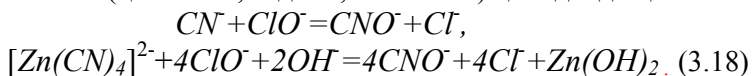


Таблиця 3.27

Характеристика технологічних процесів очищення стічної води
від іонів заліза(II)

Кількість ступенів розділення фаз	Вихідна концентрація заліза (II), мг/л	Технологічні процеси обробки води	Концентрація іонів металу у очищеній воді, мг/л
Одно-ступеневе	До 15...20	підлужування-фільтрування	0,8...2,0
Одно-ступеневе	>300...500	підлужування-осадження	8,...10,0
Двоступеневе	>300...500	підлужування-осадження-фільтрування	0,8...2,0
Одно-ступеневе	До 15...20	(підлужування)-аерація-фільтрування	0,2...0,5
Одно-ступеневе	20...2000	підлужування-флотація	6,0...9,0
Двоступеневе	20...2000	підлужування-флотація-фільтрування	0,2...0,5
Двоступеневе	>300...500	підлужування-осадження -аерація-фільтрування	0,2...0,5

Для окиснення ціанідних комплексних іонів найбільш широко застосовується активний хлор (гіпохлорит натрію, хлор-газ, діоксид хлору, хлорне вапно), менше – озон, пероксид водню, сполуки марганцю(VII), кисень, прямий електроліз, тощо. Окиснення ціанідів найбільш розповсюдженим окисником – гіпохлоритом натрію – проводиться при рН більше 10,5, оскільки в лужному середовищі досягається значна швидкість реакції (3-5 хвилин) і попереджується утворення токсичного хлорціану $CNCl$. Окиснення ціанідів відбувається у дві стадії. На першій протікає процес окиснення простих або комплексних (цинкових, мідних, нікелевих) ціанідів до ціанатів



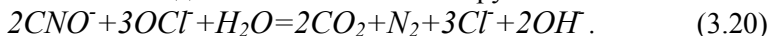
Незважаючи на те, що токсичність ціанатів приблизно у 1000 разів менша токсичності ціанідів [75], вони також



потребують додаткового знешкодження, що здійснюється на другій стадії за рахунок гідролізу



або окиснення надлишком активного хлору



Ця стадія протікає з досить високою швидкістю при pH менше 6,5-7,0.

Наявність у стічних водах аміаку, різних органічних сполук значно гальмує реакцію окиснення [80], що не дозволяє вести контроль за реакцією по тривалості процесу, особливо в сучасних умовах утворення металовмісних багатокомпонентних стічних вод, склад яких у більшості випадків досить складний і постійно коливається. Крім того, зменшення концентрації ціанідів до 5-10 мг/л потребує підвищення дози активного хлору у 2-2,5 рази від стехіометричного [16].

Згідно напівреакції окиснення ціанід-іонів



окисно-відновний потенціал E_h до точки еквівалентності визначається:

$$E_h = -0.97 + 0,0295 \lg \frac{[\text{CNO}^-]}{[\text{CN}^-][\text{OH}^-]^2}. \quad (3.22)$$

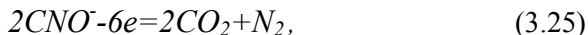
Після точки еквівалентності величина E_h згідно напівреакції



визначається концентрацією гіпохлорит-іонів:

$$E_h = 0.88 + 0,0295 \lg \frac{[\text{ClO}^-]}{[\text{Cl}^-][\text{OH}^-]^2}. \quad (3.24)$$

Під дією надлишку активного хлору протікає подальший процес окиснення ціанат-іонів



величина E_h , якого визначається рівняння:

$$E_h = E_0 + 0,0099 \lg \frac{[\text{CO}_2]^2 [\text{N}_2]}{[\text{CNO}^-]^2}. \quad (3.26)$$



Як показують розрахунки, проведені по даним рівнянням, при окисненні ціанідів без надлишку іонів гіпохлориту на кривій зміни величина Eh можна виділити два стрибки потенціалу, один з яких відповідає кінцю окиснення ціанід-іонів, а другий - ціанат-іонів. Згідно цих рівнянь величина Eh кінця реакції окиснення ціанідів залежить від pH середовища. При pH 11,0 кінець реакції окиснення ціанідів до ціанатів спостерігається при Eh більше +400 мВ, а ціанатів до CO_2 і N_2 при Eh більше +600 мВ (рис. 3.7), що значно вище, ніж рекомендується у [9]. При окисненні з надлишком іонів гіпохлориту кінцева величина Eh досягає +(950-1050) мВ при величині стрибка Eh 1,5-1,8 В. Однак експериментальні залежності показують, що в реальних умовах величина стрибка Eh значно менша і знаходиться у межах 1,0-1,2 В, а кінцеве значення Eh досягає +(0,75-0,85)В. Зрозуміло, що при наявності в стічних водах органічних сполук, форма цієї кривої змінюється, але кінцеві значення Eh кінця реакції окиснення залишаються досить стабільними при заданих значеннях pH середовища.

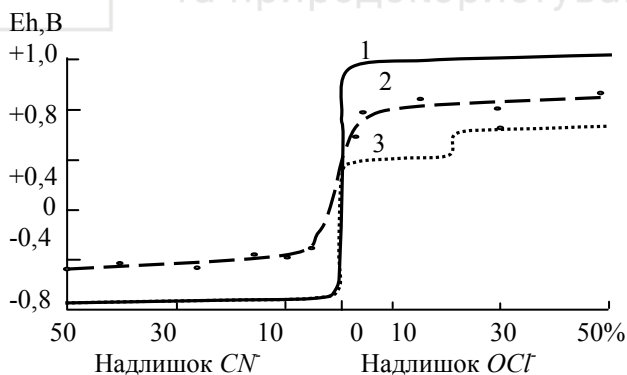


Рис. 3.7. Теоретична (1,3) та експериментальна (2) залежності зміни Eh при окисненні ціанідів за допомогою $NaOCl$ при концентрації іонів CN^- 100 мг/л і стабілізації pH розчину лугом (вимірювальний електрод-платиновий ЕПВ-1): 1 – повне окиснення CN^- за допомогою OCl^- з надлишком реагенту, 2 – експериментальна крива, 3 – двоступеневе окиснення CN^- та CNO^-



Оскільки ціаніди є дуже токсичними іонами, концентрація яких в очищеній воді суворо контролюється, особливо в стічних водах складного складу, надійність окиснення забезпечується в тому випадку, якщо концентрація активного хлору в очищеній стічній воді після реакції складає не менше 2-3 мг/л [9]. По даним різних авторів в очищеній стічній воді концентрація залишкового активного хлору може складати від 2-5 до 400-500 мг/л [16; 108], що при змішуванні цих стоків із знешкودженими хромвмісними стічними водами може привести до протікання реакції окиснення хрому(III) у хром(VI), особливо в лужному середовищі, яке створюється для осадження іонів важких металів.

Константа рівноваги окисно-відновної реакції окиснення хрому(III) і відновлення гіпохлорит-іонів в лужному середовищі визначається:

$$\ln K = \frac{n(E_0^{ок} - E_0^{від})}{0.0591} = \frac{3[0.88 - (-0.13)]}{0.0591} = 51. \quad (3.27)$$

Високе значення константи рівноваги вказує на значну можливість протікання реакції окиснення хрому(III). Враховуючи рівняння окиснення хрому(III), можна визначити величину Eh суміші стічних вод ($Eh_{сум}$) при якій можливо протікання реакції окиснення також при наявності інших окисників згідно рівняння:

$$Eh_{сум} = 1.386 - 0.0985 pH + 0.0197 \lg [CrO_4^{2-}]. \quad (3.28)$$

Розрахунки показують, що окиснення хрому(III) у стічній воді з $pH=8$ можливе при величині $Eh_{сум} > +0,6$ В, з $pH=9$ - при $Eh_{сум} > +0,5$ В, з $pH=10$ - при $Eh_{сум} > +0,4$ В. Експериментальні результати наших досліджень підтверджують, що при змішуванні знешкودжених хромвмісних і ціаністих стічних вод при pH середовища у межах 8,5-9,5 і Eh у межах $+(0,5-0,7)$ В відбувається часткове окиснення хрому(III), в результаті чого концентрація хрому(VI) збільшується до 0,8-2,2 мг/л.

Тобто, для запобігання окисненню хрому(III) при змішуванні знешкودжених хромвмісних стічних вод та інших стоків з високими значеннями Eh потрібно проводити їх



змішування перед відновленням хромовмісних стічних вод. Це дозволить нейтралізувати окисні властивості інших стоків за рахунок відновників, що використовуються для відновлення хрому(VI). При неможливості такого змішування (наявності активного хлору і відновлення хрому(VI) в кислому середовищі) потрібна спеціальна попередня нейтралізація окисних властивостей таких стоків для зниження E_h середовища до 0,2-0,3В за допомогою введення відновників і потенціометричного контролю за величиною E_h .

Таким чином, для окиснення ціанідів в металовмісних багатокомпонентних стічних водах можна рекомендувати дві локальні технології їх обробки. В обох технологіях в стічну воду дозують луг для підвищення рН до потрібних значень і окисник (гіпохлорит натрію) для окиснення ціанідів [120]. Форма контролю за процесом окиснення залежить від складу стічних вод. Перша технологія застосовується для руйнування простих ціанідів в стічних водах, які не вміщують органічні та інші сполуки, що негативно впливають на процес окиснення. Контроль за протіканням реакції окиснення і її закінченням ведуть за допомогою безперервного вимірювання величини E_h . Друга — технологія використовується для руйнування комплексних ціанідів, а також ціанідів в тих стічних водах, які вміщують органічні та інші сполуки, що негативно впливають на процес окиснення, особливо при коливаннях їх концентрацій. В цьому випадку поряд із контролем за реакцією і кінцем окиснення за допомогою величини E_h в кінці процесу визначається концентрація активного хлору.



4. МАТЕМАТИЧНІ МОДЕЛІ ЗМІШУВАЧІВ-РЕАКТОРІВ ЯК ОБ'ЄКТІВ АВТОМАТИЗАЦІЇ

4.1. Змішувачі-реактори в системах автоматизованого керування параметрами рН та Eh

Осадження важких металів у вигляді малорозчинних сполук та окиснення-відновлення металовмісних домішок забезпечується поєднанням двох процесів: повним та швидким змішуванням реагентів із усім об'ємом стічної води та необхідною тривалістю протікання хімічних процесів.

Зокрема, як показують наші дослідження, тривалість хімічної реакції осадження важких металів при зміні рН складає в середньому декілька десятків секунд, а при зміні Eh у випадку наявності органічних домішок в середньому 1-2 хвилини і більше. Це пов'язано з тим, що після змішувача наступні водоочисні споруди для відділення малорозчинних сполук важких металів від води (для розподілу фаз) функціонують ефективно тільки тоді, коли в ній попередньо сформувались крупні міцні пластівці зависі. Тому під час очищення стічних вод від важких металів для забезпечення цих двох процесів необхідно застосовувати таку споруду, як змішувач-реактор [27].

Змішувачі-реактори, що використовуються на вітчизняних та зарубіжних водоочисних станціях, як об'єкти регулювання в системах автоматизованого керування параметрами рН та Eh, можна розділити на чотири групи (рис. 4.1):

а) гідравлічні, в яких змішування реагентів з водою досягається за рахунок енергії потоку води, що витрачається на підвищення його турбулентності (утворення вихрів). До цього типу відноситься змішування власне в трубі (трубчасті змішувачі-реактори) з використанням в них діафрагм, шайб, різних вставок, систем введення реагентів в трубу, а також в перегородчастих (йоршових), дірчастих, вихрових змішувачах. В якості гідравлічних змішувачів може бути використана



напірний трубопровід, по якому вода подається на очисну станцію;

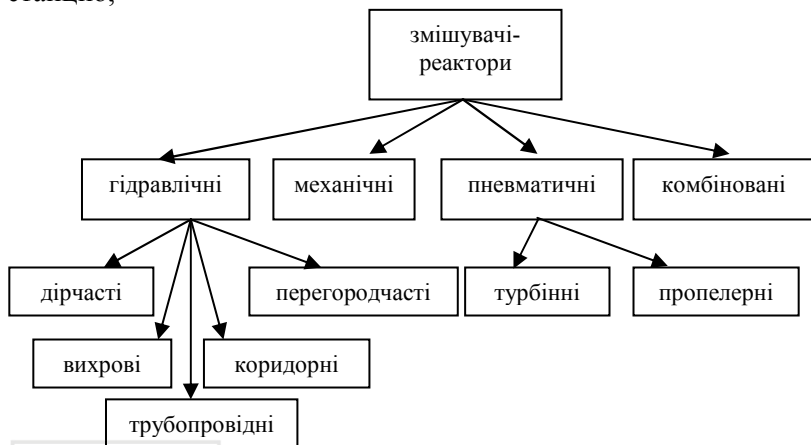


Рис. 4.1. Класифікація змішувачів-реакторів для очищення води

б) механічні, в яких турбулентність потоку створюється пропелерними та лопатними мішалками різноманітних типів, що приводяться в дію зовнішніми джерелами живлення, а також за рахунок змішування в насосі при подачі реагенту у всмоктуючу трубу;

в) пневматичні, в яких змішування реагентів з водою відбувається у ємкості за рахунок турбулентності, яку створює аерація повітрям, що підводиться ззовні;

г) комбіновані, які являють собою комбінацію попередніх конструкцій. Найбільш доцільнішим в цьому випадку є поєднання механічного перемішування води з її аерацією.

Для очищення багатоконпонентних стічних від важких металів найбільше поширення отримали змішувачі-реактори трубчастого, перегородчастого та механічного типів. При цьому трубчасті та перегородчасті функціонують у проточному режимі, в той час, як змішувачі-реактори механічного типу – у проточному і непроточному режимах.



Комбіновані змішувачі-реактори найчастіше використовують у випадку застосування реагентів у вигляді порошку або суспензії (вапно, відходи виробництва).

Для регулювання величин рН та Eh під час очищення металовмісних багатокомпонентних стічних вод рекомендуються три типи змішувачів-реакторів.

Гідравлічний трубчастий змішувач-реактор проточного типу (рис. 4.2) рекомендується для попереднього (грубого) регулювання величини рН промивних металовмісних стічних вод від граничної області рН до початку перехідної області рН, тобто від початкових рН 2,2-3,5 (або 11,8-11,3) до відповідно рН 4-6 (або 10,5-11,0) перед скидом обробленої води безпосередньо в усереднювач-накопичувач стічних вод. Він може застосований також для стічних вод інших категорій у випадках, коли до точності регулювання величин рН та Eh не пред'являються високі вимоги (діапазон рН у межах 2-3 одиниці, діапазон Eh у межах 150-300 мВ).

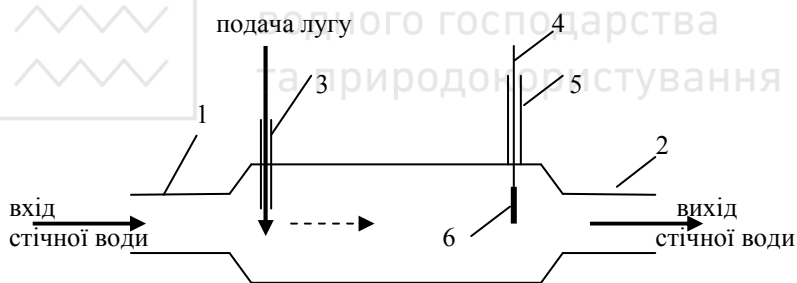


Рис. 4.2. Гідравлічний трубчастий змішувач-реактор проточного типу з місцями розміщення датчика рН та введення реагенту: 1 – напірний трубопровід входу стічної води; 2 – напірний трубопровід виходу стічної води; 3 – патрубок для вводу реагенту (луку); 4 – штанга для кріплення датчика рН; 5 – штуцер для кріплення датчика рН; 6 – датчик рН

Трубчастий змішувач-реактор представляє собою відрізок труби, в якій можуть бути розміщені вставки для створення турбулентності (перегородки, гвинти, шайби тощо). Введення реагенту за допомогою патрубку необхідно



здійснювати на вході у змішувач-реактор, оскільки при цьому відбувається найбільш ефективне турбулентне перемішування реагенту з водою як по довжині, так і по всьому об'єму змішувача-реактора. Потік розчину реагенту, що виходить із патрубку, всередину змішувача-реактора може направлятись в будь-якому напрямку відносно руху потоку стічної води. Датчик рН з температурною компенсацією необхідно розміщувати за допомогою врізки у кінці труби змішувача-реактора. Вихід обробленої стічної води із змішувача-реактора необхідно проводити безпосередньо в накопичувач стічних вод, в результаті чого покращується усереднення стічних вод по величині рН. Приклад трубчастого змішувача-реактора наведено на рис. 4.3.



Рис. 4.3. Трубчастий змішувач-реактор для попереднього регулювання рН перед флотаторами у технологічній схемі очищення стічних вод від жирних кислот АТ «Флоареа Соарелуй» (м. Белць, Молдова)

Гідравлічний перегородчастий змішувач-реактор проточного типу (рис. 4.4) рекомендується для точного регулювання величини рН промивних металовмісних стічних



вод в перехідній області рН, тобто від початкових рН 4,5-6,0 (або 10,0-11,0) до рН 8,0-10,2.

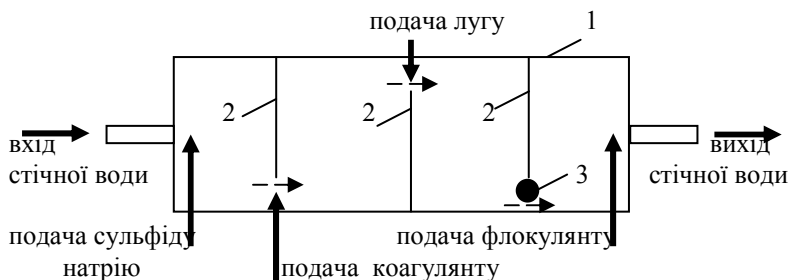


Рис. 4.4. Гідравлічний перегородчастий змішувач-реактор проточного типу (план) з місцями розміщення датчика рН та введення реагенту: 1 – корпус; 2 – поперечні перегородки; 3 – місце встановлення датчика рН

Він є обов'язковим для застосування у випадках, коли з метою очищення стічних вод необхідне попереднє дозування інших допоміжних реагентів для осадження важких металів (сульфіду натрію, коагулянту, флокулянту, спеціальних осаджувачів і сорбентів).

Цей змішувач-реактор має декілька камер для окремого введення відповідних реагентів, поперечні вертикальні перегородки, які відокремлюють камери одна від одної, що гідравлічно пов'язані між собою. Введення реагентів відбувається в точку найбільшої турбулентності потоку стічної води при перетіканні води із однієї камери в іншу за допомогою штуцерів та врізних трубчастих вставок. Потік розчину реагенту, що виходить із штуцера всередину камери змішувача-реактора, може направлятись в будь-якому напрямку відносно руху потоку стічної води. Розчин реагенту для регулювання рН (лугу або кислоти) подається на початок крайньої камери змішувача-реактора після дозування допоміжних реагентів.

Датчик рН з температурною компенсацією необхідно встановлювати на виході з крайньої камери перегородчастого змішувача-реактора. Вихід обробленої стічної води із змішувача-реактора необхідно проводити безпосередньо в



споруду для розподілу фаз (відстійник, фільтр, флотатор). При необхідності у відповідний патрубок змішувача-реактора безпосередньо в оброблену стічну воду можна дозувати розчин флокулянту для підвищення ефективності пластівцеутворення малорозчинних сполук важких металів. Приклад перегородчастого змішувача-реактора наведено на рис. 4.5 [124].

Механічний змішувач-реактор може застосовуватись як в проточних та і непроточних умовах.



Рис. 4.5. Гідравлічний перегородчастий змішувач-реактор з патрубками підведення реагентів на спорудах очищення металовмісних стічних вод гальванічного виробництва

Механічний змішувач-реактор непроточного типу (рис. 4.6) рекомендується для регулювання величини Eh або комплексної зміни Eh та pH промивних металовмісних стічних вод і регулювання величини pH концентрованих стічних вод. Він дозволяє забезпечити високий ступінь осадження малорозчинних сполук важких металів шляхом використання різних хімічних реагентів і точного регулювання заданих параметрів в широких межах (величини pH від 1,8-2,0 до 11,8-12,0 і величини Eh від $-(0,6-0,8)$ В до $+(1,2-1,3)$ В).

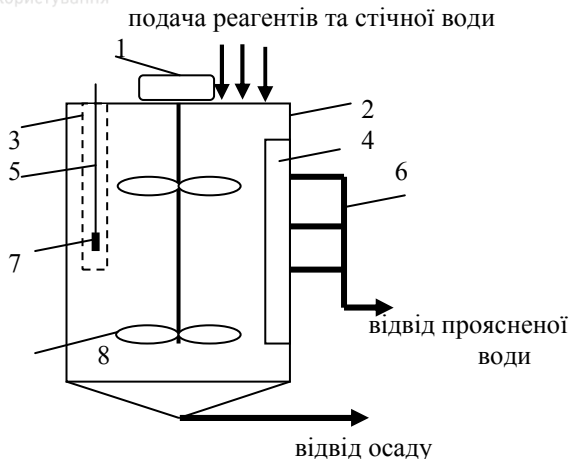


Рис. 4.6. Механічний змішувач-реактор-відстійник непроточного типу (повздовжній переріз) з місцями розміщення датчика рН і/або Eh та введення реагенту: 1 – електродвигун з редуктором; 2 – корпус змішувача-реактора; 3 – перфорована захисна труба; 4 – вертикальні пластини; 5 – штанга для кріплення датчика; 6 – трубопроводи для відводу проясненої води; 7 – датчик рН (Eh); 8 – лопаті мішалки

Цей змішувач-реактор у більшості випадків представляє собою вертикально розміщений циліндр, в якому розміщено пристрій для перемішування стічної води з реагентами. Перемішування може здійснюватися пропелерною мішалкою, яка встановлена вертикально по центру циліндра і представляє собою вісь, що приводиться в обертовий рух за допомогою електродвигуна. На осі по вертикалі на деякій відстані розміщено дві пари лопатей таких чином, щоб при обертанні вони створювали потоки води, які направлені назустріч один одному, що сприяє створенню інтенсивної турбулентності.

Для перемішування води можна застосовувати також турбінні мішалки. Для покращення турбулентності потоку на внутрішніх стінках корпусу кріплять ряд вертикально розміщених пластин. В тому випадку, якщо змішувач-реактор виконує також функцію відстійника, то його днище виконується конусним. В цьому випадку по вертикалі на корпусі циліндра



розміщують декілька труб для відводу проясненої води. Змішувач-реактор обладнаний датчиками рН і/або Eh, які встановлені за допомогою штанги всередині циліндра на глибині, що забезпечує фіксацію необхідних параметрів.

Для унеможливлення механічного руйнування штанги та датчика за рахунок негативного впливу турбулентного обертового потоку стічної води вони розміщуються у перфорованій трубі. Чутливі елементи датчиків рН та Eh розміщують у спеціальному ковшику, де завжди знаходиться стічна вода. Це дозволяє попередити висихання датчиків при спорожненні змішувача-реактора, що може призвести до їх руйнування. Приклад механічного змішувача-реактора наведено на рис. 4.7.



Рис. 4.7. Механічний змішувач-реактор непроточного типу на очисних спорудах очищення дренажних вод стічних підприємства «Veterna Poruba» (м. Ліптовські Мікулаш, Словаччина)

Механічний змішувач-реактор проточного типу (рис. 4.8) рекомендується для регулювання величини рН промивних металовмісних стічних вод значної продуктивності (більше 20-50 м³/год), у випадку застосування для підлужування



суспензії реагенту та/або використання коагулянту (спеціального осаджувача) для підвищення ефективності пластівцеутворення сполук важких металів.

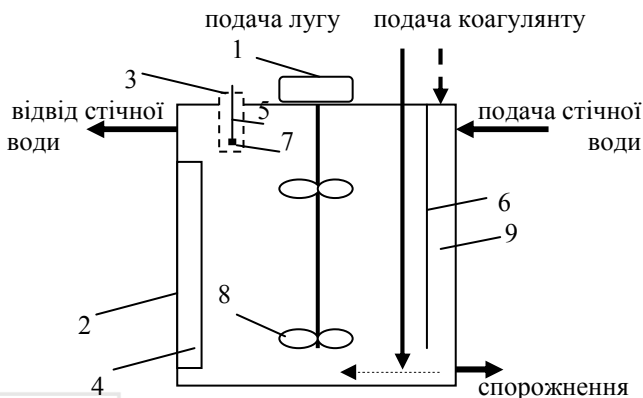


Рис. 4.8. Механічний змішувач-реактор проточного типу (повздовжній переріз) з місцями розміщення датчика рН та введення реагенту: 1 – електродвигун з редуктором; 2 – корпус змішувача-реактора; 3 – перфорована захисна труба; 4 – вертикальні пластини; 5 – штанга для кріплення датчика; 6 – вертикальна перегородка; 7 – датчик рН; 8 – лопаті; 9 – камера змішування

Його конструкція аналогічна механічному змішувачу-реактору проточного типу за виключенням відсутності кінцевого днища та різновисотних трубопроводів для відводу проясненої води. Цей змішувач-реактор має вертикально розміщену проточну камеру змішування, яка відокремлена суцільною вертикальною перегородкою, що має щілину у нижній частині. У камеру зверху подається стічна вода та додатковий реагент (спеціальний осаджувач важких металів та/або коагулянт), на вихід з камери – реагент для регулювання величини рН і на вихід із змішувача-реактора – флокулянт. Датчик рН встановлюється у зоні виводу обробленої води із змішувача-реактора. Приклад механічного змішувача-реактора проточного типу наведено на рис. 4.9.



Рис. 4.9. Механічні змішувачі-реактори проточного типу на спорудах очищення загального стоку заводу по випуску автомобільних деталей «Lukas autobrzdy» м. Яблонець над Нісою (Чехія)

4.2. Вибір змішувачів-реакторів для регулювання рН та Eh

При виборі типу об'єкту регулювання, якими є змішувачі-реактори, в системах автоматизованого регулювання рН та Eh та математичному моделюванні процесів, що супроводжуються хімічними перетвореннями, важливе значення має знання механізму і кінетики хімічних реакцій. В процесах реагентного очищення металовмісних стічних вод найбільш поширені реакції нейтралізації і осадження металів та окисно-відновні реакції. Кінетика процесу зміни рН та Eh вивчалась в непроточному механічному реакторі періодичної дії при ідеальному перемішуванні реагуючих речовин.

Для отримання кривих перехідного процесу (кривих розгону) об'єкту регулювання збурення вносились однократним додаванням порції реагенту у воду. Інші параметри при знятті кривих розгону залишались сталими, такі як температур, концентрація домішок, забруднень, а також постійність концентрації доданого реагенту. Збурення вносились як у бік збільшення так і у бік зменшення подачі кількості реагенту. Зразу після цього вимірювались значення рН та Eh води.



Зміна рН протікає в результаті двох процесів: реакції нейтралізації луг або кислот, що знаходяться у стічній воді, та реакції осадження важких металів. Реакції нейтралізації між сильними кислотами та лугами (гомогенні реакції), які є найбільш поширеними під час очищення води від важких металів, протікають практично миттєво [9; 125]. Тривалість нейтралізації, в першу чергу, залежить від повноти змішування реагуючих речовин і складає в середньому 3-5 секунд. Тобто, кінетика гомогенні реакції нейтралізації може не прийматись в розрахунок при виборі змішувачів-реакторів.

При застосуванні суспензії вапняного молока для нейтралізації кислот протікає гетерогенна реакція, кінетика якої описується реакцією першого порядку (рис. 4.10).



Рис. 4.10. Крива розгону гетерогенної реакції нейтралізації розчину сірчаної кислоти за допомогою суспензії вапняного молока

Наближена математична модель цієї реакції, отримана за результатами вивчення кривих розгону, може бути представлена рівнянням першого порядку при умові ідеального перемішування [9; 127]

$$\frac{dC}{dt} = -KC, \quad (4.1)$$

де K – константа швидкості реакції.

Виходячи із отриманих кривих розгону тривалість



гетерогенної реакції ($T_{\text{реак}}$) складає 8-10 секунд, а константа її швидкості

$$K = \frac{1}{T_{\text{реак}}} = \frac{1}{8-10} = 0,125 \dots 0,1, \text{сек.}^{-1}. \quad (4.2)$$

Тобто, навіть у разі протікання гетерогенної реакції нейтралізації її постійна часу невелика.

Реакції осадження важких металів лугом та іншими реагентами (сульфідами, карбонатами) протікають у досить вузькому діапазоні рН, який є різним для кожного металу. Для суміші більшості важких металів оптимальним рН осадження у вигляді гідроксидів є величина в межах 9,8-10,2. Для повного осадження цих металів не вимагається доз реагенту, перевищуючого стехіометричні кількості. Тобто, має місце лінійна залежність між витратами реагенту і початковими концентраціями катіонів. Тому їх кінетична модель може бути отримана безпосередньо з рівняння реакції



котра, як і реакція нейтралізації за допомогою суспензії вапняного молока, є реакцією є першого порядку (рис. 4.11).

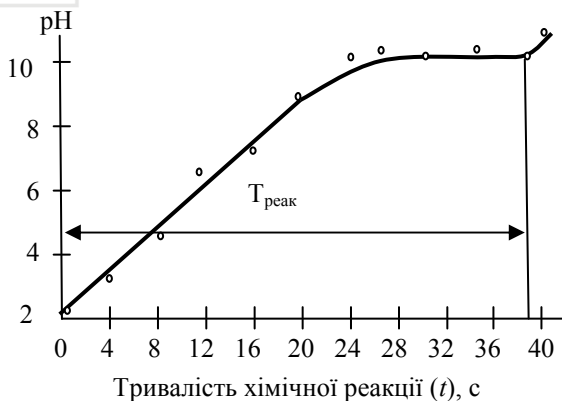


Рис. 4.11. Перехідна характеристика гетерогенної реакції осадження заліза(II) при його початковій концентрації 1 г/дм³ під час підлужування залізовмісних стічних вод суспензією вапняного молока (крива розгону реакції осадження)



Експериментальні дані показують, що для більшості важких металів тривалість реакції осадження (T_{reak}) не перевищує 15-20 секунд. Однак при наявності багатокомпонентності складу стічних вод, зокрема поверхнево-активних речовин (ПАР), тривалість реакції збільшується до 25-30 секунд (а при концентраціях ПАР більше 30-50 мг/л тривалість реакції може досягати 3-5 і більше хвилин) внаслідок гальмування процесів кристалізації гідроксидів металів (рис. 4.12).

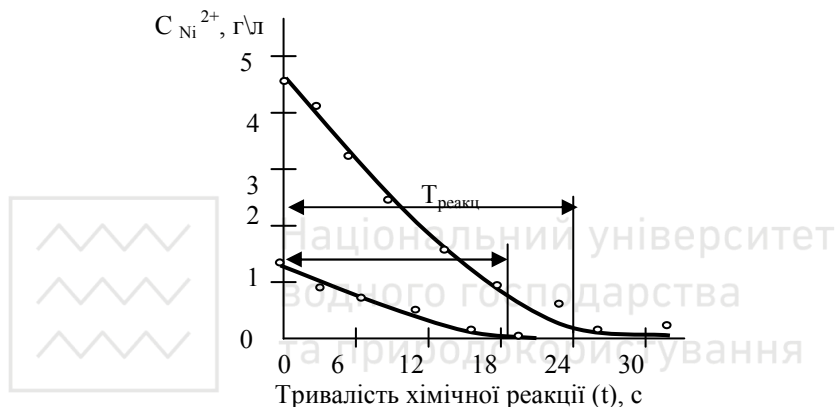


Рис. 4.12. Перехідні характеристики осадження іонів нікелю при підлучуванні до рН 9,5-9,8 (криві розгону реакції осадження) при різних початкових концентраціях іонів нікелю та вмісті поверхнево-активних речовин 15 мг/дм³

При використанні найбільш поширених в очищенні стічної води насосів-дозаторів їх особливістю є те, що вони подають реагенти періодично сталими порціями. Регулювання їх продуктивності проводиться за рахунок зміни швидкості подачі визначеної порції реагенту.

При застосуванні трубчастих змішувачів, які працюють як напірні трубопроводи, швидкість руху води в них коливається в межах 1,5-2,0 м/с. При середній перерві між дозуванням порції реагенту у 0,5-2,0 секунди стічна вода, змішана з реагентом, проходить відстань від 0,7-1 м до 3-4 м. Тобто, у напірному трубопроводі, який подає стічну воду у



споруди для розподілу фаз, будуть чергуватись частини води, які не змішані з реагентом та змішані з ним.

Внаслідок цього досягнути потрібної точності регулювання величини рН всього потоку стічної води буде вкрай проблематичним. Улаштування попереднього усереднювального резервуару перед спорудами для розподілу фаз надасть змогу в деякій мірі згладити коливання значень рН, однак це не вирішує проблеми точної підтримки необхідних значень цього параметру. Окрім цього, трубчасті змішувачі-реактори не дозволяють проводити обробку стічної води комплексом реагентів, що необхідно для очищення багатокомпонентних металовмісних стічних вод. Все це буде призводити до зниження ступеня очищення стічних вод від важких металів. Тобто, використання трубчастих змішувачів-реакторів доцільно тільки для грубого (попереднього) регулювання рН перед накопичувачем-усереднювачем стічної води в тих випадках, коли вихідне значення цієї величини коливається у значних межах, особливо у кислій граничній області (від 2,0-2,5 до 5-6 і більше).

При необхідності забезпечення високої точності у регулюванні рН та використанні декількох реагентів у проточних умовах найбільш доцільним є застосування перегородчастих або проточних механічних змішувачів-реакторів. Це пояснюється тим, що такі змішувачі можуть мати окремі камери, в які можна дозувати послідовно різні реагенти. Тривалість змішування в кожній камері приймається як мінімум 30-60 секунд, що значно більше ніж у трубчастому змішувачі. За рахунок цього можна досягти якісного змішування реагентів із стічною водою, високої точності регулювання рН та якісного очищення води у спорудах для розподілу фаз навіть при значній тривалості хімічної реакції.

При великих витратах стічної води відносно стабільного складу для регулювання рН більш доцільніше застосовувати проточні механічні змішувачі-реактори, які забезпечують більш високу інтенсивність перемішування, ніж гідравлічні, тобто функціонують за принципом реактора ідеального змішування.

При очищенні висококонцентрованих стічних вод, які



переважно скидаються залпом, значних коливаннях концентрацій складових компонентів, величини рН та особливо буферності водної фази найбільш доцільним є застосування непроточних механічних змішувачів-реакторів. Їх перевагою є те, що вони працюють періодично і їх робота включає операції наповнення стічною водою, яка скидається залпом, дозування реагентів з необхідним регулюванням рН і наступним випуском обробленої води. Такі реактори-змішувачі доцільно розраховувати на ємність, яка відповідає об'єму скиду залпового стоку, і об'єднувати із функцією відстоювання. Тобто така комбінована споруда є реактором-змішувачем-відстійником. Після обробки такі концентрати, що вміщують значну кількість осаду (до 70-90%) можна подавати безпосередньо на споруди для кондиціонування або зневоднення осаду.

Зміна E_h стічної води, внаслідок якої відбувається окиснення-відновлення забруднюючих домішок, протікає по більш складному механізму, ніж зміна рН, оскільки у реакціях приймають участь три компоненти: забруднюючий компонент, реагент-окисник (відновник), луг (кислота). Ці реакції відносяться до класу неелементарних, характерною особливістю яких є необхідність подачі надлишку реагенту та залежність його та швидкості процесу від величини рН та початкової концентрації домішок. Крім того, на зміну E_h накладається ряд інших факторів (наявність інших окисників та відновників, зміна рН в процесі дозування реагентів тощо), які можуть гальмувати швидкість реакції. Наслідком такої неадитивності є нерівність інтегральних затрат реагенту при обробці нестационарних і заздалегідь усереднених по концентраціях забруднень стоків [4].

Так під час відновлення іонів хрому(VI) хром(III) у кислому розчині (рН менше 3) за допомогою сульфїту натрію швидкість протікання хімічної реакції значно залежить від рН середовища, концентрації хрому(VI) і навіть концентрації розчину реагенту. Зокрема, при початкових рН розчину хрому(VI) в межах 3,5-4,5 швидкість реакції складає від 3-5 хвилин і навіть до 10 хвилин (рис. 4.13), що може призвести



до неповного відновлення хрому(VI) [9]. При цьому залежність між початковою концентрацією домішки і кількістю реагенту, необхідному для відновлення не є лінійною. Ще більш ускладнюється протікання таких реакцій при наявності у розчині органічних речовин.

Подібне ускладнення хімічних реакцій спостерігається також під час окислення деяких органічних речовин, зокрема фенолів за допомогою пероксиду натрію або гіпохлориту натрію [126].

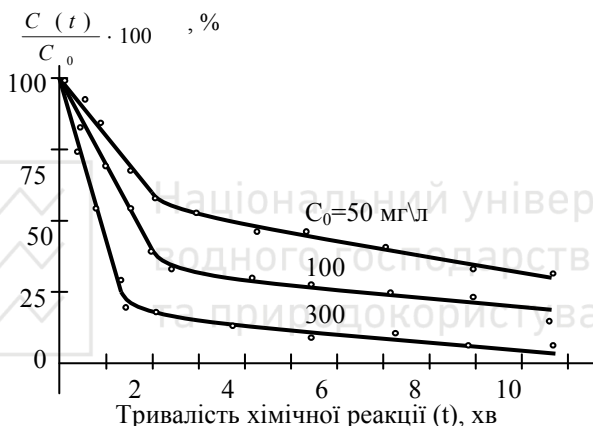


Рис. 4.13. Криві розгону реакції відновлення Cr^{6+} сульфітом натрію (ступінь відновлення) у розчині біхромату калію в залежності від тривалості реакції при різних початкових концентраціях Cr^{6+} та $pH=4,3$

Тому при коливаннях вихідної концентрації забруднень регулювання величини Eh вимагає значних об'ємів змішувачів-реакторів і в проточних умовах є практично неможливим. Унеможливлення використання проточних змішувачів-реакторів підтверджується також тим, що в абсолютній більшості хімічних процесів окиснення-відновлення необхідно додаткове регулювання pH, тобто введення також кислот або луг. Тобто, регулювання величини Eh найбільш доцільно проводити тільки в непроточних умовах.



Проточні змішувачі-реактори можна застосовувати тільки у виключних випадках при умові стабільного складу вихідної води за всіма компонентами або при дозуванні реагентів із значним надлишком і вести контроль за величиною E_h , що забезпечує гарантію знешкодження забруднень. Окрім цього треба враховувати такий чинник, як тривалість встановлення усталеного значення величини E_h , яка може досягати на відміну від рН (декілька секунд) до декількох хвилин.

Таким чином, при регулюванні рН для реакцій нейтралізації і осадження можуть бути застосовані змішувачі-реактори невеликих об'ємів, однак при умові створення умов для використання декількох реагентів та швидкого і повного розподілу їх у всьому об'ємі стічної води. Такими можуть бути проточні змішувачі-реактори гідравлічного типу (трубчасті та перегородчасті). Проточні механічні змішувачі-реактори доцільно використовувати при значно більших витратах скидних стічних вод. Непроточні механічні змішувачі-реактори більш доцільно застосовувати під час залпових скидів промивних та концентрованих стоків малих об'ємів.

Під час проведення реакцій окиснення-відновлення за рахунок зміни E_h або комплексній зміні рН та E_h внаслідок значно більшої тривалості реакції і впливу на її перебіг різних факторів найдоцільнішим є використання непроточних змішувачів-реакторів механічного типу об'ємом, що відповідають витраті стічної за період загальної тривалості її обробки

4.3. Дослідження математичних моделей змішувачів-реакторів

4.3.1. Моделювання зміни рН в змішувачі-реакторі трубчастого типу

Розглянемо випадок рівномірного напірного усталеного руху потоку води у круглій трубі і установлений режим надходження у цей потік реагенту.



Виходячи із загального рівняння турбулентної дифузії та використовуючи циліндричні координати можна отримати наступне диференціальне рівняння переносу реагенту у повздовжньому і радіальному напрямках руху води у напірному трубопроводі [127-130]

$$v \frac{\partial C}{\partial x} = D \left(\frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right), \quad (4.4)$$

де x — напрямок руху реагенту, що співпадає з напрямком руху води, що обробляється реагентом, м; r — напрямок руху реагенту за радіусами, що є нормальними для осі ОХ, м; C — концентрація реагенту, г/м³; v — середня швидкість потоку води у трубі, м/с; D — коефіцієнт турбулентної дифузії, м²/с.

Розв'язок лінійного диференціального рівняння другого порядку (4.4) не можна виразити через елементарні функції, тому такий розв'язок шукаємо у просторі спеціальних функцій, використовуючи зокрема бесселеві функції нульового порядку. Такі функції найчастіше використовуються у порівнянні з іншими спеціальними функціями, що використовуються для розв'язання інженерних задач. Крім того ці функції за своїми властивостями є досить аналогічними елементарним показниковим і тригонометричним функціям, які, як відомо, є рішеннями лінійних диференціальних рівнянь із сталими коефіцієнтами.

Для розв'язку рівняння (4.4) задаємось початковими граничними умовами. Початкову умову можна представити у такій формі:

$$C|_{x=0} = \psi(r), \quad (4.5)$$

де $\psi(r)$ — задана функція на інтервалі $0 \leq r \leq r_0$; r_0 — радіус трубопроводу.

Граничну умову напишемо виходячи із непроникності поверхні трубопроводу, в якому відбувається змішування реагенту із водою, що очищується. Тоді:

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=r_0} = 0, \quad (4.6)$$



$$C = Ae^{-\frac{\lambda^2 Dx}{v}} J_0(\lambda r), \quad (4.7)$$

де A – стала.; $J_0(\lambda r)$ – функція Бесселя нульового порядку.

Для того, щоб розв'язок рівняння (4.4) задовольняв однорідній граничній умові (4.21), необхідно виконати умову

$$\left. \frac{\partial C}{\partial r} \right|_{r=r_0} = \frac{\partial}{\partial r} [J_0(\lambda r)] = J_1(\lambda r) = 0. \quad (4.8)$$

Отже, власними числами даної задачі є величини $\lambda_n = \frac{\nu_n}{r_0}$, де ν_n – нулі функції Бесселя першого порядку. Тоді загальний розв'язок рівняння (4.4) можна представити у вигляді ряду

$$C = \sum_{n=1}^{\infty} A_n e^{-\frac{\nu_n^2 Dx}{r_0^2 v}} J_0\left(\nu_n \frac{r}{r_0}\right). \quad (4.9)$$

Для використання рівняння (4.8), як «робочої» формули, необхідно визначити сталу величину A_n . Для цього необхідно задати функцію $\psi(r)$ початкового розподілу реагенту у трубопроводі:

$$C = C_{\dot{o}.i.} \cdot \exp\left[-2,4\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right] + C_{cp}, \quad (4.10)$$

де $C_{\dot{o}.i.}$ – максимальна концентрація реагенту на осі потоку води у трубопроводі при $x=0$, мг/м³; C_{cp} – середня концентрація реагенту після повного перемішування реагенту з водою, мг/м³.

Підставляючи рівняння (4.10) у рівняння (4.9) із урахуванням, що $x = 0$, отримуємо:

$$C = C_{cp} + C_{\dot{o}.i.} \sum_{n=1}^{\infty} A_n J_0\left(\nu_n \frac{r}{r_0}\right) = \exp\left[-2,4\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right]. \quad (4.11)$$



Із рівняння (4.11) визначаємо значення A_n , враховуючи

властивість ортогональної функції $J_0\left(\nu_n \frac{r}{r_0}\right)$ на інтервалі (0;1):

$$A_n = \frac{2}{J_0^2(\nu_n)} \int_0^1 \frac{r}{r_0} \exp\left[-2,4\left(\frac{r}{r_0}\right)^2\right] \cdot J_0\left(\nu_n \frac{r}{r_0}\right) \left(\frac{r}{r_0}\right) = \frac{1}{2,4 J_0^2(\nu_n)} \exp\left[-\frac{\nu_n^2}{9,6}\right] \quad (4.12)$$

Далі, підставляючи значення A_n із рівняння (4.12) в рівняння (4.11) отримуємо «робочу» формулу для визначення концентрації реагенту в будь-якому живому перерізі напірного трубопроводу при змішуванні його з водою:

$$C = C_{cp} + C_{o.f.} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{2,4 J_0^2(\nu_n)} \exp\left[-\left(\frac{\nu_n^2 D x}{r_0^2 v} + \frac{\nu_n^2}{9,6}\right)\right] \cdot J_0\left(\nu_n \frac{r}{r_0}\right). \quad (4.13)$$

Розв'язок рівняння (4.13) дає змогу розрахувати розподіл концентрації реагенту у будь-якому перерізі трубопроводу. Для розрахунку функцій Бесселя $J_0\left(\nu_n \frac{r}{r_0}\right)$ є спеціальні таблиці.

Процес обчислення здійснюється за допомогою ПЕОМ.

Застосування даної моделі для розрахунку круглих напірних трубопроводів має перевагу в тому, що застосування циліндричної системи координат більш ефективно до даного типу трубопроводів, в яких рух відбувається саме по осі та радіусу.

Однак складність фізико-хімічних процесів, що відбуваються в реакторах-змішувачах, зокрема трубчастого типу, при застосуванні систем автоматизованого регулювання рН та Eh, вимагає їх детального аналізу та комп'ютерного моделювання процесів із використанням сучасних пакетів прикладних програм. Однією із таких програм для комп'ютерного моделювання процесів та явищ, вважається програма FEMLAB з модулем Chemical Engineering компанії COMSOL, яка призначена для вирішення широкого кола задач, сформульованих системами рівнянь в частинних похідних



методом скінчених елементів. Особливістю програми є можливість розв'язку тривимірних задач.

При проведенні комп'ютерного моделювання застосована модель процесу дифузії в прямокутних координатах, так як дана програма оперує саме в цим типом координат.

Розглянемо гідравлічний змішувач-реактор трубчатого типу, в якому рухається кисла стічна вода [132]. Для нейтралізації води на початку посередині перерізу змішувача-реактора за допомогою тонкої трубки в напрямку руху потоку води подається лужний рідкий реагент. При потраплянні розчину $NaOH$ в змішувачі-реакторі відбувається його перемішування із забрудненою водою. Для оцінки ефективності перемішування запропоновано використання коефіцієнта віртуальної дифузії D_L . Застосування цього коефіцієнту для моделювання обумовлено тим, що він враховує не тільки власне дифузійні процеси, але і інші процеси розподілу та розсіювання реагенту в об'ємі стічної води [133]. За цих умов трубчатий реактор описується рівнянням дифузії з відповідними початковими і граничними умовами (4.14)

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \nabla^2 C - U \nabla C - KC, \quad (4.14)$$

де $\frac{\partial C}{\partial t}$, $D_L \nabla^2 C$, $U \nabla C$, KC – відповідно члени, що враховують зміну концентрації реагенту з часом, перемішування, зміну концентрації в результаті переносу та швидкості протікання реакції.

Оскільки витрати реагенту досить малі в порівнянні із витратами стоків приймаємо швидкості потоку в реакторі сталою $U(x, r) = const$.

Нехай в змішувач-реактор з радіусом R та довжиною L для попереднього підлужування поступає кисла стічна вода з величиною активної реакції середовища $pH=2-3$ та витратою $Q_I=10$ м³/год (рис. 4.14). Для підвищення pH по центру трубчатого змішувача-реактора здійснюється дозування 5% розчину $NaOH$ з $pH=14$ через патрубок радіусом r . При цьому



приймаємо, що підвищення рН у змішувачі-реакторі проводиться до величини $\text{pH}=9-11$, тобто протікає тільки нейтралізація кислоти лугом.

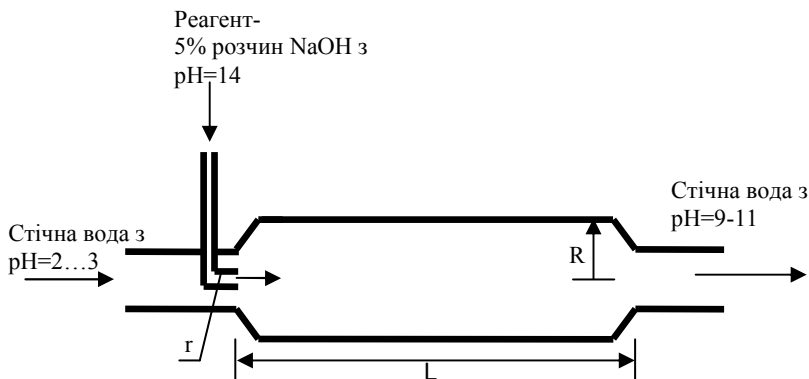


Рис. 4.14. Модель гідравлічного змішувача-реактора трубчастого типу

Комп'ютерне моделювання процесу змішування згідно наведених рівнянь за допомогою програми FEMLAB з модулем Chemical показує, що розподіл рН у потоці води при змішуванні з реагентом має вигляд, наведений на рис. 4.15.

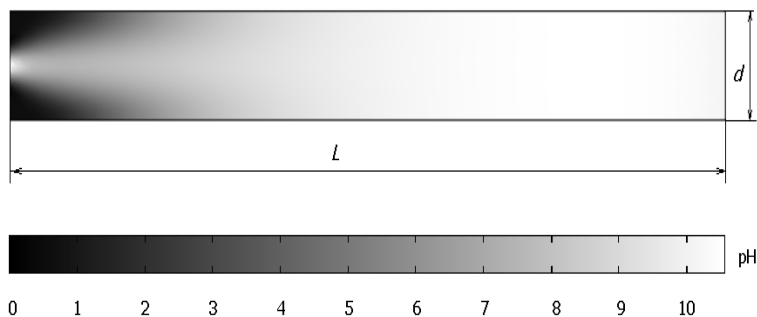


Рис. 4.15. Розподіл величини рН в об'ємі трубчастого змішувача-реактора

Результати моделювання показують, що повнота змішування стічної води з реагентом залежить від багатьох факторів, основними з яких є спосіб введення реагенту в



трубопровід, швидкість потоку, геометричні розміри трубопроводу (діаметр та довжина) та концентрація реагенту. У свою чергу, запропонований коефіцієнт віртуальної дифузії D_L залежить від багатьох факторів, однак головним з них є конструктивний варіант подачі реагенту у трубопровід. Тому на підставі отриманих експериментальних даних для вибраного конструктивного рішення подачі реагенту шляхом вирішення оберненої задачі можна конкретизувати значення D_L і далі розрахувати параметри трубчастого змішувача-реактора.

Важливе значення при розробці систем автоматизованого регулюванні рН в змішувачі-реакторі відіграє динаміка процесів змішування. В рамках прийнятої моделі досліджено часові характеристики процесу. На рис. 4.16 наведено графік перехідної характеристики зміни величини рН на виході із змішувача-реактора поблизу стінки реактора, як реакцію на ступінчасту зміну витрати реагенту.

Із рисунка видно, що на характеристиці проявляється суттєве постійне запізнення, яке негативно впливає на якість автоматизованого регулювання рН в змішувачі-реакторі, що необхідно враховувати при визначенні точки дозування реагенту у трубопровід.

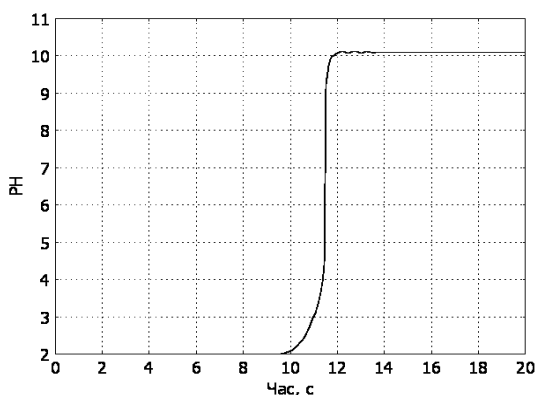


Рис. 4.16. Перехідна характеристика змішувача-реактора трубчастого типу



Наведена модель дозволяє при дозуванні реагенту у напірний трубопровід насосу визначити точку введення реагенту у воду перед скидом її в усереднювач-накопичувач для забезпечення повного перемішування стоків з реагентом при його залповій подачі насосом-дозатором і недопущення осадження зависі безпосередньо в трубопроводі.

При великій швидкості руху води в трубопроводі для забезпечення якісного змішування води з реагентом необхідна значна його довжина, що призводить до недопустимого збільшення транспортного запізнення при регулюванні подачі реагенту. В цьому випадку модель дозволяє підібрати такі геометричні розміри змішувача-реактора, при яких забезпечується якісне змішування при оптимальному співвідношенні довжини та діаметру трубопроводу, що попереджує осадження в ньому зависі.

4.3.2. Моделювання зміни рН в механічному змішувачі-реакторі

Для наближеного математичного опису змішувачів-реакторів механічного типу використані моделі ідеального змішування.

Реактор – ємність з об'ємом V , в якій в результаті перемішування концентрація компонента не залежить від координат і процес виведення компонента визначений кінетикою першого порядку.

Побудова моделі починається з введення рівняння матеріального балансу [127]. Нехай $m_{\text{вх}}$ – потік маси компонента (маса за одиницю часу) на вході реактора, $m_{\text{вих}}$ – вихідний потік, $m_{\text{зал}}$ – потік, що виводиться в результаті діяльності реактора (осад, мул, газ тощо). Швидкість зміни маси компонента в об'ємі реактора визначається рівнянням балансу маси

$$\dot{m} = m_{\text{вх}} - m_{\text{вих}} - m_{\text{зал}}, \quad (4.15)$$

зміст якого доволі простий: швидкість зміни маси компонента в об'ємі реактора рівна різниці потоків вхідної ($m_{\text{вх}}$) та вихідної ($m_{\text{вих}} + m_{\text{зал}}$) мас.



За визначенням процес в реакторі протікає з кінетикою першого порядку. Тому $m_{зал} = kt$, де k – константа швидкості кінетики та m – маса компонента в об'ємі реактора.

Потік маси зв'язаний з концентрацією компонента та витратою води співвідношенням $m = CQ$, звідки $m_{вх} = C_{вх}Q_{вх}$ та $m_{вих} = C_{вих}Q_{вих}$. В силу незалежності концентрації в об'ємі реактора від координат за визначенням, маса компонента m пропорційна концентрації в об'ємі реактора, яка, в свою чергу, співпадає з $C_{вих}$, тобто $C = C_{вих} = m/V$. Тому рівняння (4.15) можна записати у вигляді

$$CV = C_{вх}Q_{вх} - CQ_{вих} - kCV. \quad (4.16)$$

В це рівняння необхідно ввести два характерні часи: $T_1 = V/Q_{вих}$, $T_2 = V/Q_{вх}$. Перший час за змістом відповідає часу повного осушення об'єму реактора при вихідній витраті $Q_{вих}$, другий – часу заповнення його при вхідній витраті $Q_{вх}$. Розділивши (4.16) на об'єм реактора V отримаємо кінцеву форму моделі

$$C + kC + C/T_1 = C_{вх}T_2. \quad (4.17)$$

Для використання механічного змішувача-реактора проточного типу необхідно знати передаточну функцію даного апарату як об'єкта керування [128; 134; 135]. Для цього розглянемо схему регулювання рН у такому змішувачі-реакторі (рис.4.17), функціонування якого описується кінетикою ідеального змішування [136; 139]. Вважається, що реагуюча суміш, що надходить, миттєво перемішується з усім вмістом реактора. При цьому концентрації реагентів і температури у всіх точках апарату в будь-який момент часу однакова. Дифузійний потік речовини і передача тепла усередині реактора теплопровідністю відсутні, а режим ідеального змішування досягається в результаті інтенсивного перемішування мішалками [58; 59].

В реактор поступають неорганічні стоки з витратою (F_1), концентрацією іонів водню (c_1) та об'ємом (V). Для регулювання рН в реактор додається розчин $NaOH$ з концентрацією іонів водню (c_2) та витратою (F_2), яка



змінюється в залежності від концентрації забруднюючих домішок у вихідній воді.

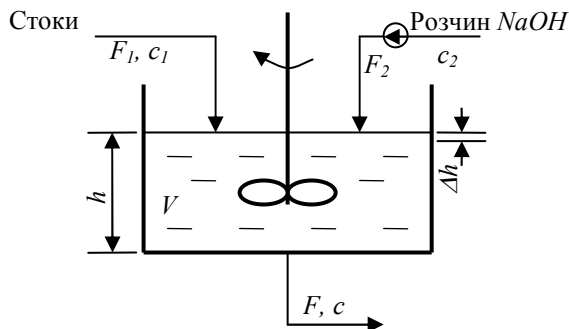


Рис. 4.17. Схема проточного механічного змішувача-реактора

Загальна висота рідини в реакторі складає величину (h). Дозування розчину $NaOH$, а також зміна витрати вихідної води може змінювати цю висоту на величину Δh . Таким чином, витрату води (F) та концентрацію іонів водню (c) на виході з реактора можна записати:

$$c = c_1 + c_2; \quad F = F_1 + F_2. \quad (4.18)$$

Прийнявши, що в загальному випадку $F(t)$ є миттєва витрата потоку F , то рівняння має вигляд:

$$\begin{cases} \frac{dV(t)}{dt} = F_1(t) + F_2(t) - F(t) \\ \frac{d}{dt}(c(t)V(t)) = c_1 F_1(t) + c_2 F_2(t) - c(t)F(t) \end{cases} \quad (4.19)$$

Як відомо, витрата вільного витоку визначається за формулою:

$$F(t) = k \sqrt{h(t)}, \quad (4.20)$$

де $k = \mu \omega \sqrt{2g}$; μ – коефіцієнт витрати; ω – площа перерізу отвору витоку; g – прискорення вільного падіння.

У формулі (4.20) значення $h(t)$ виразимо через об'єм (V) і площу поперечного перерізу ємності (S):



$$F(t) = k \sqrt{\frac{V(t)}{S}}. \quad (4.21)$$

Отже, система (4.21) прийме вигляд (4.22):

$$\begin{cases} \frac{dV(t)}{dt} = F_1(t) + F_2(t) - k \sqrt{\frac{V(t)}{S}} \\ \frac{d}{dt}(c(t)V(t)) = c_1 F_1(t) + c_2 F_2(t) - c(t)k \sqrt{\frac{V(t)}{S}}. \end{cases} \quad (4.22)$$

Приймемо нові змінні:

$$\begin{aligned} F_1(t) &= F_{10} + \mu_1(t) \\ F_2(t) &= F_{20} + \mu_2(t), \end{aligned} \quad (4.23)$$

де μ_1 та μ_2 - вхідні змінні,

$$\begin{aligned} V(t) &= V_0 + \xi_1(t) \\ c(t) &= c_0 + \xi_2(t), \end{aligned} \quad (4.24)$$

де ξ_1 та ξ_2 - змінні стану.

Лінеаризуємо рівняння даної нелінійної системи:

$$\frac{dV(t)}{dt} = \frac{d}{dt}(V_0 + \xi_1(t)) = \frac{d\xi_1(t)}{dt} \quad (4.25)$$

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt}(c(t)V(t)) &= \frac{d}{dt}[(c_0 + \xi_2(t))(V_0 + \xi_1(t))] = \\ &= \frac{d}{dt}(c_0 V_0 + c_0 \xi_1(t) + V_0 \xi_2(t) + \xi_1 \xi_2) = \\ &= c_0 \frac{d\xi_1(t)}{dt} + V_0 \frac{d\xi_2(t)}{dt}. \end{aligned} \quad (4.26)$$

Отже, маємо:

$$\begin{cases} \frac{d\xi_1(t)}{dt} = \mu_1(t) + \mu_2(t) - \frac{k}{2V_0} \sqrt{\frac{V_0}{S}} \xi_1(t) \\ c_0 \frac{d\xi_1(t)}{dt} + V_0 \frac{d\xi_2(t)}{dt} = c_1 \mu_1(t) + c_2 \mu_2(t) - c_0 \frac{k}{2V_0} \sqrt{\frac{V_0}{S}} \xi_1(t). \end{cases} \quad 4.27)$$



Введемо

$$F_0 = k \sqrt{\frac{V_0}{S}}. \quad (4.28)$$

Тоді маємо:

$$\begin{cases} \frac{d\xi_1(t)}{dt} = \mu_1(t) + \mu_2(t) - \frac{1}{2} \frac{F_0}{V_0} \xi_1(t) \\ V_0 \frac{d\xi_2(t)}{dt} + c_0 \frac{d\xi_1(t)}{dt} = c_1 \mu_1(t) + c_2 \mu_2(t) - \frac{1}{2} c_0 \frac{F_0}{V_0} \xi_1(t). \end{cases} \quad (4.29)$$

Нехай $T = \frac{V_0}{F_0}$ – час заповнення ємності.

Підставивши T в лінеаризовану систему (4.29) отримаємо:

$$\begin{pmatrix} \frac{d\xi_1(t)}{dt} \\ \frac{d\xi_2(t)}{dt} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\frac{1}{2T} & 0 \\ 0 & -\frac{1}{T} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \xi_1(t) \\ \xi_2(t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} 1 \\ \frac{c_1 - c_0}{V_0} \end{pmatrix} \frac{1}{V_0} \begin{pmatrix} \mu_1(t) \\ \mu_2(t) \end{pmatrix}. \quad (4.30)$$

Напишемо систему (4.30) в операторній формі. Отже, остаточна передаточна функція об'єкта має вигляд:

$$W_o(p) = \frac{\begin{pmatrix} \frac{1}{c_1 - c_0} & \frac{1}{c_2 - c_0} \end{pmatrix}}{\begin{pmatrix} \frac{1}{2T} & 0 \\ 0 & \frac{1}{T} \end{pmatrix} p + 1}. \quad (4.31)$$

Таким чином, використання даної передаточної функції дозволяє моделювати та розраховувати параметрів системи автоматизованого регулювання, об'єктом керування яких є механічні змішувачі-реактори проточного типу. Знайдену передаточну функцію (4.31) можна використати для організації управління за змінними стану об'єкта.



4.3.3. Моделювання зміни рН в змішувачі-реакторі перегородчастого типу

Перегородчастий змішувач-реактор являє собою проміжний тип між апаратами ідеального змішування та ідеального витіснення, маючи властивості і тих і інших. В зв'язку з цим виникає необхідність розгляду динаміки процесів в подібних реакторах з врахуванням розподіленості параметрів. Диференціальні рівняння отримані на основі даних не тільки про форму, розміри реактора, але й з врахуванням кінетики хімічної реакції та специфічної гідродинаміки процесу. Ці рівняння виводяться наступним чином. Нехай в реактор поступає стічна вода з концентрацією забруднювача $C_{вх}$. Тоді рівняння динаміки процесу визначається при наступних припущеннях:

- в будь-якому поперечному перерізі апарата миттєво встановлюється однорідний розподіл концентрації, тобто розрахунок ведеться для деякої середньої по перерізу концентрації (ідеальне витіснення, характерно для трубчастих змішувачів-реакторів);
- в реакторі відбувається турбулентне змішування суміші, причому коефіцієнт турбулентної дифузії D_L та швидкість переносу фронту концентрацій вздовж змішувача U постійні по перерізу та за довжиною апарату.

При цих припущеннях гідравлічний змішувач описується рівнянням дифузії [137]

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_L \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} - U \frac{\partial C}{\partial x} - KC, \quad (4.32)$$

де $\partial C / \partial t$, $D_L (\partial^2 C / \partial x^2)$, $U (\partial C / \partial x)$ та KC відповідно члени, що враховують зміну концентрації по часу, турбулентність, зміну концентрації в результаті переносу та швидкість протікання реакції, x – відстань по осі реактора.

Перетворимо рівняння (4.32) за Лапласом:

$$D_L \frac{d^2 \bar{C}}{dx^2} - U \frac{d\bar{C}}{dx} - (p + K)\bar{C} = 0. \quad (4.33)$$



Рівняння (4.33) є лінійним диференціальним рівнянням другого порядку. Шукаємо частинне рішення у вигляді

$$C = ae^{\lambda x} \quad (4.34)$$

Підставивши вираз (4.34) в (4.33) отримаємо:

$$a[D_L \lambda^2 - U \lambda - (K + p)]e^{\lambda x} = 0, \quad (4.35)$$

звідки маємо характеристичне рівняння

$$D_L \lambda^2 - U \lambda - (K + p) = 0 \quad (4.36)$$

з коренями

$$\lambda_{1,2} = \frac{U \pm \sqrt{U^2 + 4D_L(K + p)}}{2D_L}. \quad (4.37)$$

Аналіз коренів рівняння (4.37) показує, що $\lambda_1 > 0, \lambda_2 < 0$.

Загальний розв'язок рівняння (4.37) записується у вигляді:

$$\bar{C}(p, x) = ae^{\lambda_1 x} + be^{\lambda_2 x}. \quad (4.38)$$

Оскільки в процесі очищення стічних вод реакції протікають в сторону зменшення $C(p, x)$, тобто кількість незв'язаних забруднень має наближатись до нуля, рішення $ae^{\lambda_1 x}$ не має змісту і не має враховуватись, так як $\lambda_1 < 0$ і цей член дає зростання концентрацій.

Якщо прийняти за граничну умову, що зміна концентрації до входу в змішувач не відбувається, тобто $C_{x=0} = C_{ex}(t)$, то вираз для b прийме вигляд:

$$b = \bar{C}_{ex}(p). \quad (4.39)$$

Це положення є справедливим для процесів очищення стічних вод і може бути прийняте. В цьому випадку загальне рішення рівняння (4.38) записується :

$$\bar{C}(p, x) = \bar{C}_{ex}(p)e^{\lambda_2 x}. \quad (4.40)$$

Приймаючи збурення, що вноситься, стрибкоподібним, тобто $C_{ex} = const$, отримаємо:



$$\bar{C}(p, x) = C_{\text{ex}} e^{\lambda_2 x} = C_{\text{ex}} e^{\frac{U \pm \sqrt{U^2 + 4D_L(K+p)}}{2D_L} x}. \quad (4.41)$$

Для цього випадку можна побудувати криву розподілу концентрації для усталеного режиму (тобто $t=\infty$). Як відомо з теорії перетворювань за Лапласом, при $t=\infty$ $p=0$. Тому вираз (4.41) записується у вигляді:

$$C(\infty, x) = C_{\text{ex}} e^{\lambda_2 x} = C_{\text{ex}} e^{\frac{U \pm \sqrt{U^2 + 4D_L(K+p)}}{2D_L} x}. \quad (4.42)$$

Таким чином отримаємо експоненту, нахил якої залежить від швидкості потоку U , коефіцієнта турбулентної дифузії D_L та кінетичної сталої швидкості реакції K . Значення U може бути легко підраховане виходячи з витрат рідини та розмірів апарату. Найбільшу складність складає визначення D_L . Маємо велике число методів визначення цього коефіцієнта для різних потоків. Для перегородчастих змішувачів-реакторів пропонується доволі простий метод отримання значення D_L шляхом вирішення зворотної задачі для рівняння (4.42):

$$C(p, x_1) = C_{\text{ex}} e^{\frac{\sqrt{U^2 + 4D_L(K+p)} - U}{2D_L} x_1}. \quad (4.43)$$

Задаючись відповідною довжиною x_1 , отримуємо однозначне вирішення рівняння (4.42).

На рис. 4.18 [9] показана крива розподілу концентрації в змішувачі нескінченної довжини при заданих значеннях U , D_L і K . Знаючи криву розподілу можливо вибрати довжину апарату такою, щоб реакція в ньому відбувалась до заданого ступеня завершеності (70, 80, 90%).

Дану гідродинамічну модель можна застосовувати для моделювання трубчастих змішувачів-реакторів, оскільки динаміка протікання рідини в них являє собою схожі процеси, за виключенням значень коефіцієнтів моделі для кожного з них, наприклад коефіцієнта турбулентної дифузії.

Для реакторів механічного типу параметром, яким можна варіювати для знаходження оптимальних розмірів



реактора, є стала часу T_p , а для трубчастих та перегородчастих реакторів такими параметрами являються U , D_L та x .

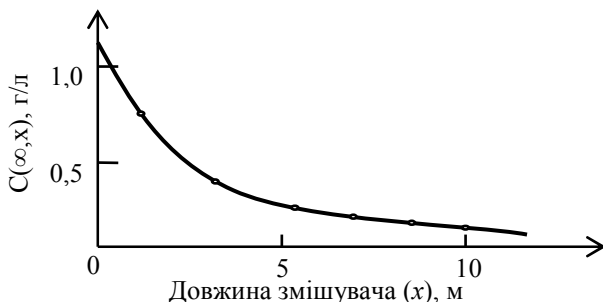


Рис. 4.18. Крива розподілу концентрації по довжині змішувача в усталеному режимі (при $t=\infty$)

Зростання довжини реактора для об'єкта з розподіленими параметрами призводить до збільшення чистого запізнення в об'єкті. Тому для проектування подібних реакторів необхідне знаходження оптимального співвідношення між ступенем демпфування збурень та довжиною апарату.

Прикладом такого апарату є гідралічний змішувач-реактор перегородчастого типу, що використовується в установці очищення стічних вод гальванічного виробництва на ТзОВ «Мелітопольський завод підшипників ковзання», схема якого наведена на рис. 4.19.

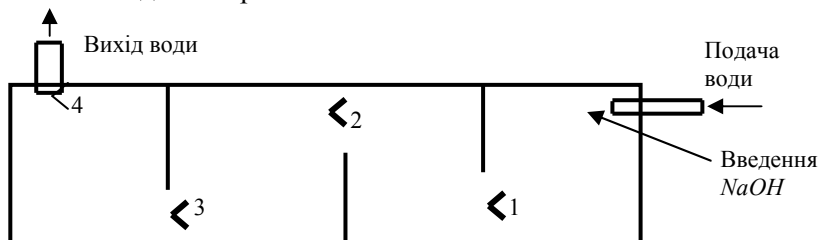


Рис. 4.19. Схема гідралічного реактора-змішувача перегородчастого типу на очисних спорудах ТзОВ «Мелітопольський завод підшипників ковзання»: 1, 2, 3, 4 – місця відбору проб



При турбулентному режимі течії, що має місце у гідравлічних змішувачах-реакторах в'язкість рідини залежить не лише від її фізико-хімічних параметрів, але й локальних характеристик потоку.

Згідно гіпотези Бусінеска величина турбулентної в'язкості залежить від кінетичної енергії турбулентності k та швидкості дисипації енергії ε (4.44):

$$\eta_T = C_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon}. \quad (4.44)$$

Найбільш поширеними є двопараметричні моделі турбулентності в яких разом з рівнянням Нав'є-Стокса використовуються співвідношення для швидкостей поширення кінетичної енергії та дисипації енергії турбулентності. Система рівнянь для опису руху рідини в гідродинамічному дроселі при турбулентному режимі складається із чотирьох рівнянь:

-ізоатермічного руху незтискуваної рідини при турбулентному режимі:

$$\rho \frac{\partial \mathbf{U}}{\partial t} = \left(\eta + C_\mu \rho \frac{k^2}{\varepsilon} \right) \nabla^2 \mathbf{U} - \rho (\mathbf{U} \cdot \nabla) \mathbf{U} - \nabla P, \quad (4.45)$$

-неперервності потоку:

$$\nabla \cdot \mathbf{U} = 0, \quad (4.46)$$

-швидкості поширення турбулентної кінетичної енергії:

$$\rho \frac{\partial k}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\left(\eta + \rho \frac{C_\mu k^2}{\sigma_k \varepsilon} \right) \nabla k \right] + \rho \left[C_\mu \frac{k^2}{2\varepsilon} (\nabla \mathbf{U})^2 - \varepsilon - \mathbf{U} \nabla k \right], \quad (4.47)$$

-швидкості дисипації турбулентної енергії:

$$\rho \frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = \nabla \cdot \left[\left(\eta + \rho \frac{C_\mu k^2}{\sigma_\varepsilon \varepsilon} \right) \nabla \varepsilon \right] + \rho \left[C_{\varepsilon 1} \frac{k}{2} (\nabla \mathbf{U})^2 - C_{\varepsilon 2} \frac{\varepsilon^2}{k} - \mathbf{U} \nabla \varepsilon \right], \quad (4.48)$$

де $C_\mu = 0,09$, $C_{\varepsilon 1} = 1,44$, $C_{\varepsilon 2} = 1,92$, $\sigma_k = 0,9$, $\sigma_\varepsilon = 1,3$ – константи моделі; ρ – густина рідини; η – динамічна в'язкість



рідини; K – енергія турбулентного руху, ε – швидкість розсіювання енергії турбулентного руху.

Сукупність рівнянь (4.45-4.48) описує потік рідини в турбулентних потоках, на які не впливають в'язкі граничні ефекти біля поверхонь, тобто вони можуть бути використаними для областей течії, які лежать поза межами в'язкого підшару і перехідної області. Ці обставини спонукають до використання так званих межових функцій, які дозволяють змістити граничні умови з поверхні у точки, розміщені поза областю впливу в'язкості.

Складність фізико-хімічних процесів, що відбуваються в реакторах-змішувачах як об'єктів систем автоматизованого регулювання рН і Eh вимагає їх детального аналізу та комп'ютерного моделювання із використанням сучасних пакетів прикладних програм.

Однією із таких програм для комп'ютерного моделювання фізико-хімічних процесів та явищ, вважається програма FEMLAB з модулем Chemical Engineering компанії COMSOL, яка призначена для вирішення широкого кола задач, сформульованих системами рівнянь в частинних похідних методом скінчених елементів. Особливістю програми є можливість розв'язку тривимірних задач.

Для даного змішувача-реактора було проведене тривимірне імітаційне моделювання процесу зміни рН при додаванні деякої порції реагенту [138; 140]. Результати показані на рис. 4.20.

При проведенні моделювання було отримано графіки залежності зміни величини рН в часі у різних точках змішувача-реактора (рис. 4.21).

Як видно з графіків, перехідні характеристики зміни рН мають схожу форму та відрізняються початковим запізненням, величиною максимального значення рН, загальним часом виходу на усталене значення через вплив збурюючих факторів на процес проведення експериментів.

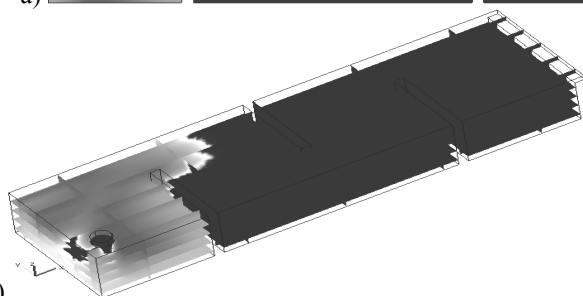
Також було проведено експериментальні дослідження в промислових умовах. Результати експериментів показано на рис. 4.22.



а)



б)



в)



Рис. 4.20. 3D-модельовання гідралічного змішувача-реактора:
а) вигляд по осях X-Y, б) вигляд у аксонометрії, в) вигляд ліній потоку

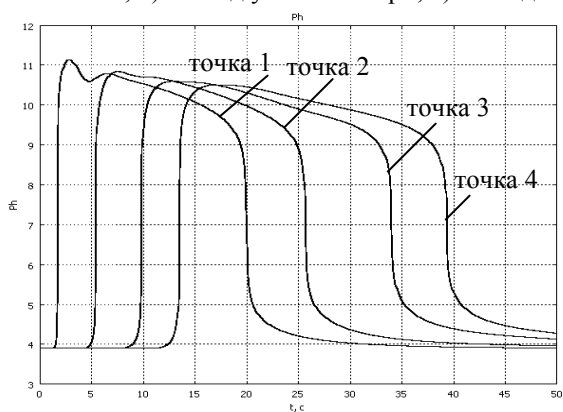


Рис. 4.21. Графіки залежності зміни величини рН в часі в різних точках
змішувача-реактора

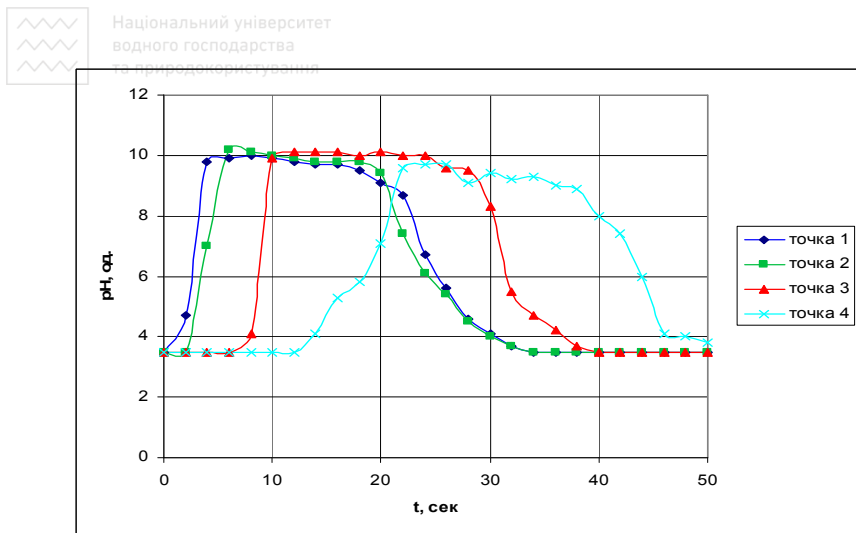


Рис. 4.22. Результати експериментальних досліджень в змішувачі-реакторі на ТОВ «Мелітопольський завод підшипників ковзання»

Співставлення результатів моделювання та експериментальних досліджень показує (рис. 4.23), що складена математична модель відповідає експериментальним залежностям, що підтверджує її адекватність.

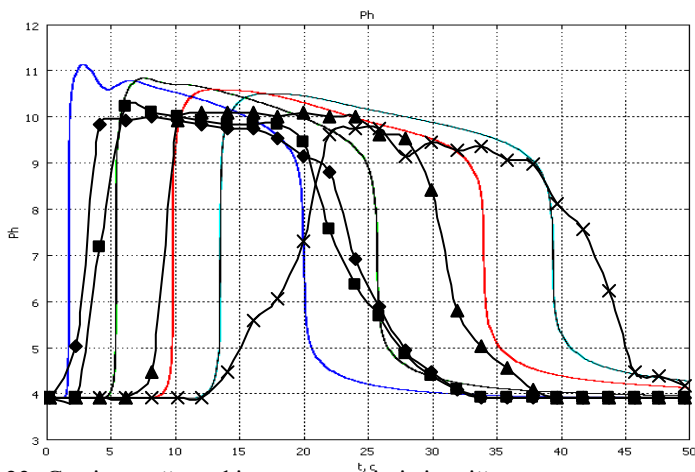


Рис. 4.23. Суміщений графік результатів імітаційного моделювання та експериментальних досліджень зміни рН стічної води



Розроблену модель можна використовувати для визначення геометричних розмірів перегородчастого змішувача-реактора, параметрів технологічного процесу очищення стічної води для найбільш ефективного їх регулювання.

Завершуючи розгляд математичного опису реакторів, що використовуються в технології водоочищення, слід відмітити, що не дивлячись на розробку ряду гідродинамічних моделей змішувачів-реакторів з розподіленими параметрами та кінетичних моделей, що враховують порядок та багатостадійність реакції, застосування відомих моделей ускладняється внаслідок неврахування ними особливостей сучасних металовмісних вод, таких як багатокомпонентність, буферність, значні коливання вихідних параметрів, у тому числі концентрацій забруднюючих компонентів.





5. СИСТЕМИ АВТОМАТИЗОВАНОГО РЕГУЛЮВАННЯ ПАРАМЕТРІВ pH та Eh

5.1. Існуючі системи автоматизованого контролю та керування параметрами pH та Eh при очищенні стічних вод

Проблемам розробки систем автоматизованого контролю та керування процесами очищення металовмісних стічних присвячено роботи багатьох вітчизняних та закордонних вчених[9; 18; 33; 141-148].

Прямі методи керування процесом очищення за результатами аналізу показників якості стічної води є складними у зв'язку з недосконалістю технічних засобів безперервного контролю за кількісними параметрами водної фази (буферності, хімічної потреби кисню (ХПК), лужності, кислотності тощо), особливо у стічній воді з мінеральними та органічними домішками у різному фазово-дисперсному стані. Іоноселективні датчики можна застосовувати у чистих водних розчинах при строго визначених значеннях pH, однак у забруднених зависими, емульгованими домішками металовмісних стічних водах вони не функціонують. Застосування титрувальних апаратів, полярографів та інших приладів, заснованих на відомих аналітичних методах вимірювання характеристик води, для автоматизації виробничих процесів очищення багатокомпонентних стоків практично неможливо.

Параметр pH в основному застосовують для нейтралізації кислих або лужних стічних вод, а також контролю підлужування стічної води до pH утворення малорозчинних гідроксидів металів, що забезпечує у водній фазі залишкові концентрації іонів металів, які відповідають розчинності гідроксидів. Величина pH осадження є різною в залежності від виду металу. При перевищенні pH можливе повторне розчинення утворених гідроксидів у зв'язку із амфотерністю більшості металів. Тому значення pH, до якого підлужують стічні води, повинно дотримуватись у достатньо вузьких межах: $\pm (0,1-0,2 \text{ од.})$. При наявності суміші більшості металів величина pH повинна бути в середньому у межах 9,8-10,2 од.



Системи автоматизованого регулювання, що можуть використовуватися для регулювання рН та Eh на очисних спорудах металовмісних стічних вод промислових підприємств, не відрізняються значною різноманітністю. Найбільш поширеним варіантом регулювання рН та Eh при очищенні металовмісних стічних вод є введення постійної дози, незалежно від якісних та кількісних параметрів води. Такий найпростіший варіант можна застосовувати тільки для води із строго визначеними стабільними характеристиками. Недоліками даної схеми є необхідність постійного контролю з боку обслуговуючого персоналу, недотримання оптимальних значень рН та Eh і, як наслідок, низька якість очищення води від важких металів та значна перевитрата реагенту [4].

Для більш якісного регулювання рН та Eh використовують наступні автоматизовані системи дозування реагентів: позиційну (постійна доза, залежна від рН розчину в даний момент часу) і аналогову (доза, що постійно змінюється в залежності від зміни рН та Eh стічної води в даний момент часу).

Найбільш поширеною на промислових підприємствах є позиційна система регулювання рН, яка включає встановлений у змішувачі датчик рН, сигнал з якого поступає на регулятор і далі на клапан, що встановлений на трубопроводі подачі реагенту у змішувач за допомогою насоса (насосу-дозатору) або самопливом.

При позиційній системі реагент дозується із сталою дозою, припиняючи подачу при досягненні потрібного значення параметрів і починаючи дозування при виході параметру за межі допустимої величини. Дана система значно краще ніж попередня проводить дозування реагенту, але й вона не дає достатньої точності подачі реагенту. Також недоліком даної системи є утруднення, а іноді і неможливість точної подачі реагенту при швидкій та стрибкоподібній зміні рН та Eh вхідної води. Тому такі системи рекомендуються для непроточних умов обробки металовмісних стічних вод, зокрема у непроточних змішувачах-реакторах.



Варіантом позиційної системи регулювання є трипозиційна. Дана САР може використовуватись при більшій зміні рН на вході, так як спрацювання безперервного регулятора не викликає 100%-го стрибка витрати реагенту, а призводить лише до поступової його зміни із заздалегідь заданою швидкістю. З точки зору динаміки вхідних коливань можливості трьох позиційної системи невеликі і в основному визначаються швидкістю дії виконавчого механізму. З іншої сторони швидкість обмежується часом запізнення контуру регулювання та шириною зони нечутливості регулятора, тобто заданою якістю регулювання заданих параметрів. Однак при необхідності регулювання рН та Eh у вузьких межах така система не дозволяє забезпечити потрібну якість регулювання.

Таку систему можна застосовувати тільки для очищення стічної води із постійними концентраціями забруднюючих домішок, зокрема у реакторах періодичної дії [18]. На водоочисних станціях, де для стічних вод характерним є значні коливання якісного та кількісного складу, застосування такої системи призводить до передозування реагентів, внаслідок чого утворені малорозчинні сполуки важких металів повторно розчиняються в очищеній воді.

В останні роки для регулювання рН набуває поширення аналогова система дозування реагентів (рис. 5.1), яка дозволяє більш точно підтримувати задані значення рН [146; 149].

Суть аналогової системи полягає у тому, що кількість введення реагентів у воду пропорційно зменшується (збільшується) по мірі приближення (віддалення) до (від) потрібного значення рН та Eh. Такий варіант подачі сталої дози для регулювання цих параметрів є технічно більш складним і дозволяє у деякий мірі підтримувати потрібну величину рН та Eh, параметри яких змінюються на протязі тривалого часу (рис. 7.2). Дана система є більш точною в порівнянні з попередніми з точки зору кількості дозування реагенту і відповідно забезпечення якості очищення води. До недоліків можна віднести значні похибки у регулюванні величин рН та Eh під час їх зміни з граничних областей до перехідної області цих



значень, складність врахування буферності водної фази та коливань концентрацій забруднюючих компонентів.

До недоліків цієї системи можна віднести похибки у регулюванні величини рН під час її зміни від граничних областей (менше 3,0–2,5 або більше 11,5–12,0) до перехідної області (в межах 3,0–11,5), в якій протікають основні процеси осадження важких металів, а також складність врахування буферності водної фази та коливань концентрацій забруднюючих компонентів.

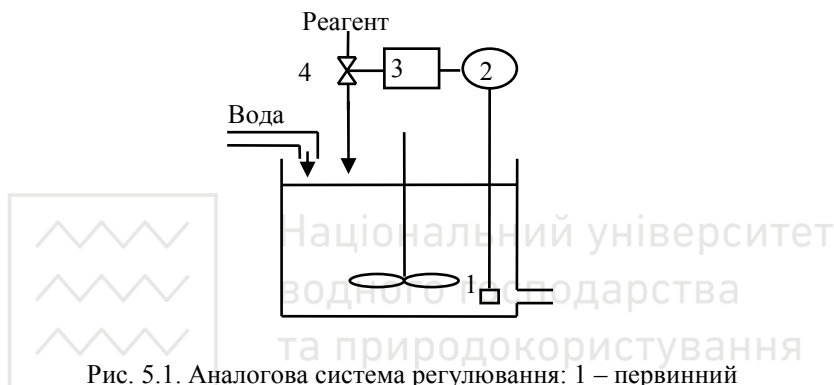


Рис. 5.1. Аналогова система регулювання: 1 – первинний вимірювальний перетворювач; 2 – вторинний вимірювальний пристрій; 3 – аналоговий регулятор; 4 – виконавчий механізм

Для таких умов рекомендують багатостадійні системи [18]. Такі системи передбачають регулювання параметрів рН та Eh в декількох реакторах (стадіях), розміщених послідовно, в яких дозується реагент різної концентрації (рис. 5.2). При цьому параметр стічної води змінюється до деякого проміжного в кожному реакторі із досягненням необхідної величини у кінцевому реакторі. Оскільки недоліком даної схеми є складність регулювання і експлуатації та висока вартість устаткування, то на даний час багатостадійні системи не використовуються в технології очищення металовмісних стічних вод.

Більш поширеним є двоканальне регулювання параметрів, з яких найбільш відома автоматизована установка для знешкодження ціаністих стічних вод [9; 141].

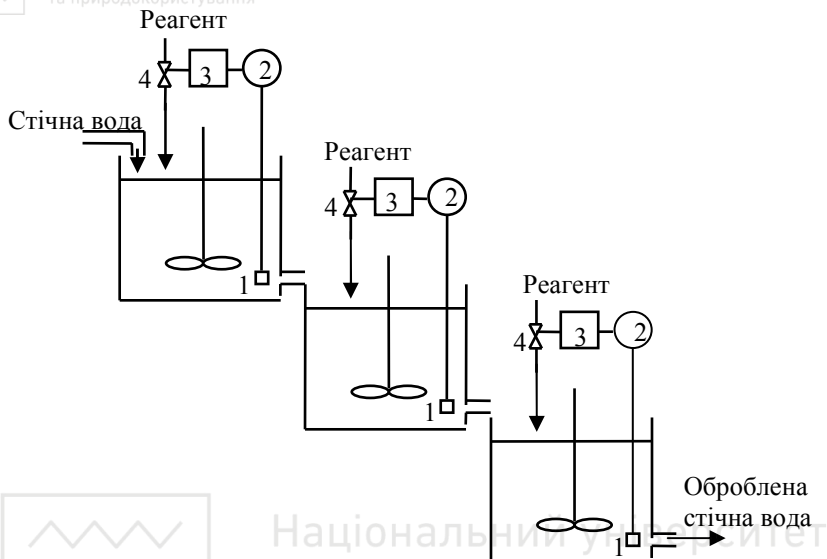


Рис. 5.2. Багатостадійна система для нейтралізації кислих відходів [18]
1 – первинні вимірювальні перетворювачі, 2 – вторинні вимірювальні пристрої, 3 – регулятори, 4 – виконавчі механізми

Вона обладнана двома автономними позиційними системами регулювання: перша – забезпечує подачу окисного реагенту і працює за параметром, що відображає концентрацію ціанідів, а друга – забезпечує подачу реагенту для регулювання величини рН. Контроль ціанідів у воді рекомендується робити безперервно за допомогою спеціальних іоноселективних електродів.

Багаточисельні спроби застосування дослідних первинних перетворювачів E_h для контролю концентрацій окисно-відновних компонентів у реальній водній системі з багатокомпонентним складом не дали позитивних результатів у зв'язку з наявністю у стічній воді декількох окисно-відновних систем, які конкурують одна з одною і мають тісний взаємовплив. Зокрема, це було підтверджено під час досліджень вимірювання концентрацій активного хлору у питній воді,



окремих забруднюючих домішок у металовмісних стічних водах, оцінки стабільності оборотної води промислових підприємств [9; 39; 40; 80; 159; 160-163]. Незважаючи на розробку надійних перетворювачів Eh цей параметр не набув застосування в системах автоматизованого дозування реагентів для керування процесами очищення багатокomпонентних стічних вод.

Як зазначається в [9], недоліками такого технічного рішення є те, що промислові іоноселективні електроди працюють у вузькому діапазоні і не дозволяють визначити малі концентрації ціанідів, які лімітуються в очищеній воді. Наявність органічних домішок, сульфідів, аміаку, катіонів металів заважає визначенню концентрації домішку, а в присутності надлишкового активного хлору, який є діючою речовиною окисника, електрод стає пасивним. Подібні системи також рекомендувались для відновлення шестивалентного хрому, однак з тієї ж причини не набули практичного поширення при очищенні стічних вод від важких металів [4, 150; 151].

Для знешкодження токсичних домішок використовують одноразове дозування окисників/відновників при підтриманні значення активної реакції середовища рН в певних межах до досягнення в реакторі стану рівноваги з подальшим лабораторним аналізом вмісту домішок з метою прийняття рішення про необхідність додавання реагенту і продовження процесу очищення. Недоліком такого процесу є значні затрати реагентів та тривалість обробки стоків.

Таким чином, регулювання процесу очищення стічних вод за параметрами рН та Eh стає вельми складною задачею, що вимагає застосування самоналагоджувальних САР у комплексі з керуючими ЕОМ. Однак такі САР досить дорогі і не можуть ефективно працювати в умовах, коли під час очищення використовується комплекс допоміжних реагентів для осадження (сульфіди, коагулянти, флокулянти, карбонати, фосфати), а не тільки луги та кислоти або окисники та відновники з метою регулювання рН і Eh стічної води.



Також дані САР мають передбачати алгоритми, які можуть забезпечувати ефективне керування даним процесом при умовах багатокомпонентності складу забруднень, коли невідомий склад та концентрація забруднюючих домішок. У цьому випадку найбільш доцільними для застосування є пов'язане регулювання параметрів рН і Eh, нечітка логіка (fuzzy logic) та штучні нейронні мережі, які дозволяють керувати процесами при умовах часткової невизначеності узагальнюючих вхідних параметрів (лужності, кислотності, буферності, окислюваності, ХПК) водної фази та їх швидкої зміни.

5.2. Вибір системи автоматизованого регулювання

Для вибору системи автоматизованого регулювання (САР) параметрів рН та Eh в першу чергу потрібно знати динамічні характеристики процесу очищення стічної води від важких металів (нейтралізації та осадження), тобто закономірності, які визначають поведінку систем регулювання в перехідному стані при порушенні рівноваги. При строгому рішенні цієї задачі динамічні властивості описуються диференціальними рівняннями, котрі, як це прийнято в теорії автоматизованого регулювання, представляються у вигляді передавальних функцій, виражених в операторній формі. Проте у багатьох випадках складання рівнянь, що описують процеси очищення стічних вод, представляє досить важку задачу через складність фізико-хімічних процесів, що вимушує йти на значні спрощення і, однак, не приводить до задовільних результатів. По цих причинах динамічні властивості об'єкту отримують експериментальним шляхом на діючих об'єктах або їх аналогах і моделях [148].

Повну інформацію про динамічні характеристики САР можна отримати з кривої перехідного процесу (кривої розгону). Вона описує реакцію об'єкту на вхідні збурення, що вносяться у вигляді одиничної ступінчастої дії на параметр, одиничного імпульсу або синусоїдального збурення.

Регулювання параметру рН у процесах нейтралізації або осадження важких металів, як зазначалося раніше, має свої



особливості. Одна з них полягає в яскраво вираженій нелінійності статичної характеристики по цьому параметру. У ряді випадків регулювання по такій закономірності приводить до нестійкості САР. Це пояснюється тим, що поблизу нейтральної точки рН (у перехідній області рН) щонайменше додавання нейтралізуючого реагенту викликає значні стрибки величини рН і навпаки, щоб в сильнокислій або лужній області (у граничних областях рН) змінити рН навіть на дуже незначну величину, потрібні вельми великі порції реагенту.

Одним із способів усунення цих труднощів є лінеаризація статичної характеристики. В даному випадку це означає перехід від регулювання по рН до регулювання безпосередньо по масовому змісту речовин, що нейтралізуються, яке відповідає даним значенням рН, графічним виразом чого є крива потенціометричного титрування реагентами, тобто статична характеристика. Однак при наявності буферності водної фази, солей різних металів, присутності органічних та комплексоутворюючих домішок отримується не одна усереднена крива, а численність кривих, які можуть мати досить різну форму. Стабільно працюючих датчиків — концентрацій важких металів з різними характеристиками, буферності водної фази у стічній воді, що вміщує мінеральні та органічні домішки у різному фазово-дисперсному стані, на жаль, не створено. Такі іоноселективні датчики в деякій мірі працюють у чистих розчинах при строго визначених значеннях рН, однак у забруднених зависями, емульгованими домішками металовмісних стічних водах вони не функціонують, що значно ускладнює задачу створення надійної системи автоматизованого регулювання рН. Використання титрувальних апаратів, полярографів та інших приладів, заснованих на відомих аналітичних методах вимірювання характеристик води, для автоматизації процесів регулювання рН стоків практично неможливо.

Крім того, на статичну характеристику, сильно впливає використання в процесі очищення додаткових хімічних реагентів (коагулянтів, сульфідів, карбонатів). Їх вплив на зміну величин рН та Eh, значні коливання концентрацій металів та



інших компонентів в динаміці очищення стічної води додатково обумовлюють значну нестаціонарність хімічних процесів. Внаслідок цього криві потенціометричного титрування мають кути нахилу, що значно розходяться, тобто існує велика непропорційність між приростом величини рН і дозою реагенту.

Основними критеріями вибору структури система автоматизованого керування (САК) процесом очищення металомісної стічної води служать діапазони змін рН вхідної води, динаміка цих змін, статична характеристика процесів нейтралізації та осадження, діапазон коливань концентрацій важких металів та інших компонентів і реагентів, динамічна характеристика об'єкту регулювання (змішувача-реактора з комунікаціями) і необхідна якість стабілізації рН стоків. Працездатна САК процесом очищення може бути побудований тільки з урахуванням всіх перерахованих чинників.

Як правило, за допомогою одноконтурної САК можливо керувати процесом нейтралізації при максимальному відхиленні рН на вході в реактор не більше ніж на три одиниці від заданого значення та стабільних концентраціях важких металів і буферності водної фази. Якщо граничні коливання навантаження по витраті і рН не викликають зміни витрати реагенту більш ніж в два рази, допустимо застосування двопозиційної системи регулювання. При цьому об'єкт регулювання повинен задовольняти умові $\tau / T_0 \leq 0,2$. Вимоги до зміни навантаження можуть бути знижені, якщо задана величина рН знаходиться на пологій ділянці статичної характеристики процесу, тобто стабільно в кислій або лужній області.

Така задача виникає при проведенні деяких реакцій, наприклад окислювально-відновних, зокрема під час стабілізації рН в діапазоні 10,5-11,0 і 2-2,5 для створення оптимальних умов при окисленні ціанідів і відновленні хрому (VI). Значні концентрації, в одному випадку лугу, в іншому кислоти на виході, неминучі при такому регулюванні, трансформуються в зміну рН, що лежать в заданому діапазоні. Однак такі умови очищення при вилученні важких металів зустрічаються вкрай мало. Тому для нейтралізації та осадження кислих металомісних стічних



вод двопозиційні САР практично не застосовуються. Виняток може становити системи автоматизованого управління реакторами періодичної дії. Однак при зміні рН та Ен власне в процесі очищення така система не дає якості регулювання цими параметрами навіть у непроточних умовах.

Проста трипозиційна САР застосовна при більшій зміні навантаження, оскільки спрацьовування безперервного регулятора не викликає вже 100 %-ного стрибка витрати реагенту, а приводить лише до поступової його зміни з наперед заданою швидкістю. В заданому ж діапазоні рН витрата реагенту постійна і відповідає новій величині навантаження. Відносно динаміки вхідних коливань можливості трипозиційної системи невеликі і визначаються швидкістю дії виконавчого механізму. З другого боку, швидкість обмежується часом запізнювання контуру регулювання і шириною зони нечутливості регулятора, тобто заданою якістю регулювання рН. Допустимий діапазон змін навантаження визначається величиною робочої ділянки характеристики регулюючого органу.

Таким чином, процесом нейтралізації та осадження можна управляти за допомогою трипозиційної САР у тому випадку, якщо рН та інші параметри на вході змінюються поволі, хоча і у великих межах, але запізнювання в реакторі і комунікаціях не викликає проскакування зони нечутливості регулятора, тобто перерегулювання. При цьому вимоги до зниження динамічного відхилення рН невисокі. Вказані умови мають місце за наявності у складі споруд великого усереднювача, змішувача-реактора великого об'єму з інтенсивним перемішуванням і достатньо значного післяреакторного усереднювання оброблених стоків, що у реальних умовах водоочисних станцій практично неможливо виконати внаслідок великих витрат на будівництво і обмежених територіях промислових підприємств.

В тих випадках, коли при дотриманні всіх інших умов контур регулювання має велике запізнєння, трипозиційна САР може бути доповнена імпульсним переривником, що розриває на необхідний час зв'язок між регулятором і виконавчим механізмом. Динамічні властивості системи при цьому стають



ще гірше, проте на об'єктах з несприятливою динамічною характеристикою, коли $\tau/T_0 > 15$ і безперервні регулятори не можна застосовувати, з її допомогою вдається вирішити задачу стабілізації рН. Завдяки цьому імпульсні трипозиційні САР знайшли своє місце в практиці, однак вони не в змозі забезпечити точне регулювання зазначених параметрів [148].

Пропорційні (П) регулятори для управління процесом нейтралізації та осадження в проточних реакторах використовуються вкрай мало, оскільки при глибоких коливаннях концентраційного навантаження, властивих майже всім об'єктам нейтралізації, виникає неприпустима статистична помилка. На реакторах періодичної дії застосування П-регуляторів себе цілком виправдовує у випадку, якщо потрібне одноразова зміна рН або Eh. При цьому настройка регулятора повинна бути з нульовим зсувом щоб забезпечувати повне закриття регулюючого органу при досягненні заданого значення рН. Однак при комплексній зміні величин рН або Eh внаслідок зміни цих параметрів в процесі реакції застосування П-регуляторів стає вельми проблематичним.

Для прискорення процесу регулювання використовують пропорційно-диференціальний (ПД) регулятор. Однак в цих умовах досить часто спостерігається перерегулювання, внаслідок того, що дозуючий пристрій в даний момент часу подіє сталу кількість реагенту, а змішувач-реактор має великий об'єм і значне запізнення у визначенні стабільного значення рН або Eh.

Для регулювання процесу нейтралізації в проточних реакторах широко застосовують пропорційно-інтегральні (ПІ) регулятори. Проте їх можливості обмежені діапазоном зміни навантаження, а також динамікою збурень і реактора. При поганому усереднюванні і використуванні змішувача-реактора з несприятливою динамічною характеристикою рекомендують використовувати пропорційно-інтегрально-диференціальний (ПІД) регулятор. Однак в умовах періодичного скиду стічних вод на сучасних очисних станціях та багатокомпонентності складу металовмісних вод навіть одноконтурна САР з ПІД-регулятором не може забезпечити



задану якість стабілізації рН. Крім того у більшості випадків ситуація усугубляється відсутністю або малим об'ємом усереднювача стічних вод. Тому в таких умовах використовують комбіновані САР процесу нейтралізації. В більшості з них використовуються допоміжні сигнали по основних збуреннях: рН і витраті стічної води. Необхідність регулювання по збуренню виникає тоді, коли коливання навантаження по рН перевищують дві-три одиниці, а витрата стічної води змінюється більш ніж удвічі.

Деякі водоочисні установки працюють в ще більш складніших умовах: склад стічних вод довільно змінюється, в них присутні сильні і слабкі кислоти або луги і солі в змінних концентраціях, що є характерним для сучасних багатокомпонентних металовмісних стічних вод. Це приводить до нестаціонарності коефіцієнта підсилення процесу регулювання рН унаслідок буферних властивостей водної фази. Коливання витрати стічних вод і концентрації нейтралізуючого реагенту також є параметричними збуреннями, що змінюють коефіцієнт підсилення процесу. Якщо сумарна дія всіх параметричних збурень приводить до більш ніж п'ятикратної зміни коефіцієнта посилення, система регулювання повинна бути забезпечений пристроєм автоматизованого переналаштування коефіцієнта підсилення регулятора [148].

При нестаціонарності коефіцієнта підсилення процесу в межах п'ятикратної величини регулювання рН може здійснюватися за допомогою комбінованих систем. В цих САР настроювальні параметри регуляторів залишаються постійними, але поєднання різних режимів регулювання або введення функціонального взаємозв'язку між параметрами дозволяють ослабляти вплив нестаціонарності коефіцієнту підсилення на перехідний процес регулювання. Тобто, поєднується робота стежачої системи (по складу початкової води) з двопозиційним регулюванням по відхиленню регулюємого параметра. Це дає можливість своєчасно реагувати на збурення і запобігати тривалому відхиленню рН на виході із змішувача.

Однак такі системи ефективно працюють тільки в умовах, коли технологічний регламент очищення допускає часті



короточасні коливання рН обробленої реагентом стічної води біля заданого значення на виході із змішувача. При цьому помилково вважається, що такі коливання можуть вирівнюватись за рахунок відстійників значних об'ємів, розрахованих на 1,5-2,0 години седиментації зависі. Однак при короточасних коливаннях рН протікають вторинні процеси розчинення малорозчинних сполук важких металів к різних зонах відстоювання (внаслідок амфотерності сполук важких металів у лужному середовищі або розчинення у кислому середовищі), що значно погіршує якість очищення стічної води. В свою чергу, при застосуванні найбільш поширених споруд для розподілу фаз з малою тривалістю процесу очищення (тонкошарові відстійники, флотатори, фільтри) або працюючих переважно за принципом витіснення (прояснювачі) таке повне усереднення практично не відбувається.

Регулювання Eh водної фази під час автоматизованого керування процесами окислення-відновлення домішок у металовмісній стічній воді ускладняється тим, що поряд із зміною Eh необхідно безперервно підтримувати оптимальне значення рН. В літературі [33; 36] відзначається, що для цього очисні споруди повинні обладнуватись двома автономними системами регулювання: подачу окисника (відновника) для зміни Eh та подачу допоміжного регенту для регулювання рН.

Під час окремого регулювання Eh або комплексного регулювання рН та Eh багатокomпонентних металовмісних стічних вод на ці процеси накладаються додаткові проблеми, пов'язані з особливістю кривих потенціометричного окисно-відновного титрування. Якщо в чистих водних розчинах та простих за складом металовмісних стічних вод в момент закінчення реакції окислення-відновлення спостерігається стрибок потенціалу Eh, що дозволяє фіксувати кінець хімічного процесу, то в багатокomпонентній стічній воді, яка вміщує інші компоненти, що мають окисно-відновні властивості, такий стрибок не фіксується.

Тому в реальних умовах на водоочисних станціях для забезпечення процесів окислення-відновлення домішок застосовують позиційні регулятори і у стічну воду дозують



значний надлишок окисно-відновних реагентів, що призводить до перевитрати хімічних реагентів. В цих випадках контроль по параметру E_h значно ускладнюється, оскільки повне окислення-відновлення домішок відбувається при визначеній величині E_h .

Однак окисники та відновники за своїми хімічними властивостями власне самі впливають на зміну рН. Так, окисник гіпохлорит натрію, що має сильно лужне середовище, при введенні у стічну воду підвищує рН призводить до супутнього зниження E_h , хоча для окислення необхідні високі його значення. Те ж саме спостерігається при введенні відновників, зокрема сірковмісних, які мають лужне середовище, хоча для процесів відновлення потрібне кисле середовище. З цих причин нерідко на водоочисних станціях неможливо наблизитись до оптимальних з точки зору процесів окислення-відновлення значень E_h навіть при значних дозах реагентів, що приводить до неповного осадження важких металів.

Крім того, в процесі окислення-відновлення металовмісних домішок протікає споживання гідроксильних або водневих іонів, що також зсуває величину рН в несприятливу область значень. А при дозуванні кислот та луг для зміни рН відбувається одночасно протилежна зміна величини E_h . Тобто, комплексне дозування окисно-відновлювальних та кислотно-лужних реагентів для регулювання E_h має свої особливості, які не враховуються в існуючих системах автоматизованого регулювання процесами окислення-відновлення домішок.

Внаслідок цього на водоочисних станціях контроль за якістю очищення таких забруднень проводиться в основному не за параметром E_h (хоча в реальності він може бути на виробництві), а за допомогою лабораторного контролю кількості забруднюючих домішок в обробленій стічній воді, який проводиться постійно в процесі періодичного дозування реагентів. Це значно ускладнює процес очищення, приводить до необхідності застосування великих об'ємів та кількості паралельно працюючих реакторів-змішувачів для комплексної зміни рН та E_h стічної води [4].

За вказаних умов регулювання процесу очищення стічних вод за параметрами рН та E_h стає вельми складною



задачею, що вимагає застосування самоналагоджувальних САР у комплексі з керуючими ЕОМ. Однак такі САР складні в експлуатації, не можуть ефективно працювати в умовах, коли під час очищення використовується комплекс допоміжних реагентів для осадження (сульфіди, коагулянти, флокулянти, карбонати, фосфати), а не тільки луги та кислоти або окисники та відновники.

Таким чином, при регулювання параметрів рН та Eh САР мають передбачати алгоритми, які можуть забезпечувати ефективне керування даним процесом в умовах багатокомпонентності складу забруднень та коливань концентрацій забруднюючих домішок у широких межах.

У випадку регулювання окремо величини рН (або Eh) з метою осадження важких металів в умовах часткової невизначеності узагальнюючих вхідних параметрів (лужності, кислотності, буферності, окислюваності, ХПК) водної фази найбільш доцільним є застосування алгоритму «нечітка логіка» [152-155]. Найбільш доцільним є використання нечіткої логіки у проточних умовах, оскільки при цьому концентрації, склад компонентів і відповідно рН (або Eh) змінюється достатньо швидко внаслідок протікання хімічних реакцій і дозування додаткових хімічних реагентів.

Для цього на відміну від бінарної логіки, згідно якої значення рН 10 можна розцінити як "лужне середовище", а 9,8 - вже "слаболужне", при яких регулятор рН реагуватиме відповідно, у нечіткій логіці значення рН 9 можна прийняти як одночасно "лужне середовище" і "слаболужне середовище". Оскільки перемінна «значення рН» може приймати будь-яке значення з діапазону від 0 до 14 одиниць, то відповідно до положень теорії нечітких множин, кожному значенню відстані з діапазону в 14 одиниць необхідно поставити у відповідність деяке число, від нуля до одиниці, що визначає ступінь приналежності даного фізичного значення величині рН до того чи інший терму лінгвістичного перемінної «значення рН». Зокрема, у нашому випадку величині рН в 10 одиниць необхідно задати ступінь приналежності до терму «лужне» рівну 0,85, а до терму «кисле» – 0,15. Подібним чином можна задавати ступінь



приналежності до заданого терму значень величини E_h при його окремому від рН регулюванні в межах від $-(600-700)$ мВ до $+(1100-1300)$ мВ.

Оскільки при нечіткому керуванні цільову установку процесу керування необхідно зв'язувати з вихідною змінною нечіткої системи керування, але результат нечіткого логічного виводу є нечітким, а фізичний виконавчий пристрій не здатний сприйняти таку команду, то необхідні спеціальні математичні методи, що дозволяють переходити від нечітких значень величин до цілком визначених. Для цього весь процес нечіткого керування повинен розбиватись на декілька кроків: фазифікація, розробка нечітких правил і дефазифікація.

5.3. Розробка систем автоматизованого регулювання параметрів рН та E_h в гідравлічних змішувачах-реакторах

Для регулювання зміни рН в проточних змішувачах-реакторах застосовують пропорційно-інтегральні (ПІ) регулятори. Проте їх можливості обмежені діапазоном зміни навантаження, а також динамікою збурень. При поганому усереднюванні і використуванні змішувача-реактора з несприятливою динамічною характеристикою рекомендують пропорційно-інтегрально-диференціальні (ПІД) регулятори. Однак в умовах періодичного скиду багатокомпонентних стічних вод навіть одноконтурна САР з ПІД-регулятором не може забезпечити задану якість стабілізації рН. З врахуванням динамічних властивостей об'єкта регулювання систему автоматизованого регулювання побудуємо по принципу регулювання за відхиленням.

Для забезпечення швидкого та ефективного проходження процесу автоматизованого регулювання рН запропоновано використовувати САР з нечітким регулятором [156]. Структурна схема регулювання наведена на рис. 5.3.

Розглянемо коефіцієнт передачі насоса-дозатора. Як відомо з технічних характеристик насоса-дозатора, об'єм одного імпульсу становить 2,77 мл, максимальна кількість імпульсів – 240 імпульс/хв., тоді максимальна продуктивність насоса становить



$$F=2,77 \cdot 240=664,8 \text{ мл/хв.}=11,08 \text{ мл/с.} \quad (5.1)$$

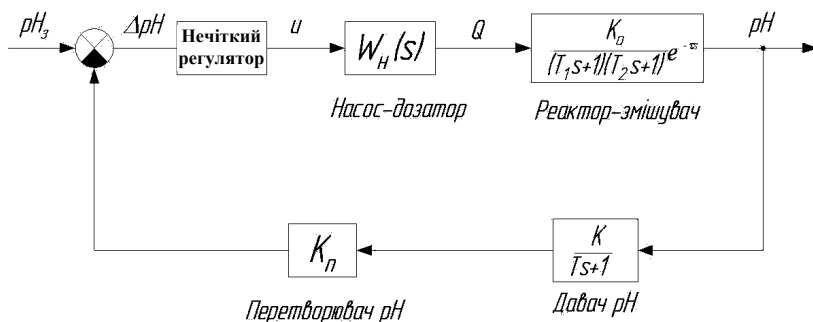


Рис. 5.3. Структурна схема системи автоматизованого регулювання рН з нечітким регулятором

Вхідним сигналом насоса-дозатора є уніфікований струмовий сигнал від контролера 0 – 20 мА. Кількість імпульсів насоса за хвилину: $n=240/20 \cdot i$, де i – керуючий струмовий сигнал з контролера.

Звідси випливає, що коефіцієнт передачі насоса $K_H=2,77/60=0,046 \text{ мл/с.}$ (5.2)

Модель насоса-дозатора показана на рис. 5.4.

Знайдемо коефіцієнт передачі об'єкта. Вхідною величиною є витрата реагенту ($NaOH$), а вихідною – зміна рН. Витрата реагенту становить $Q_p=20 \text{ л/год}=5,56 \text{ мл/с}$, а зміна рН (з графіка розгінної характеристики) $\Delta pH=5,5$.

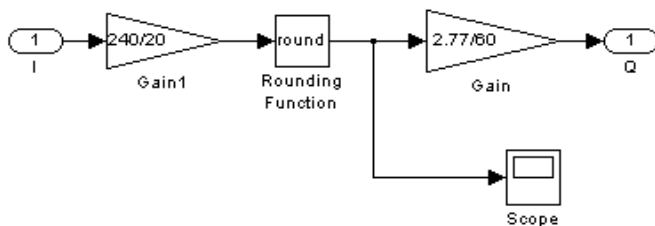


Рис. 5.4. Модель насоса-дозатора в програмі Matlab



Тоді коефіцієнт передачі об'єкта буде:

$$K = \frac{\Delta p H}{Q_p} = \frac{5,5}{5,56} = 0,989 \frac{c}{мл} \quad (5.3)$$

Вихідні дані для апроксимації отримаємо з графіка нормованої перехідної характеристики (рис. 5.5):

$$T_0 = 8,1 \text{ с}, t_n = 5 \text{ с}, h_n = b = 0,26, \tau = 3 \text{ с}.$$

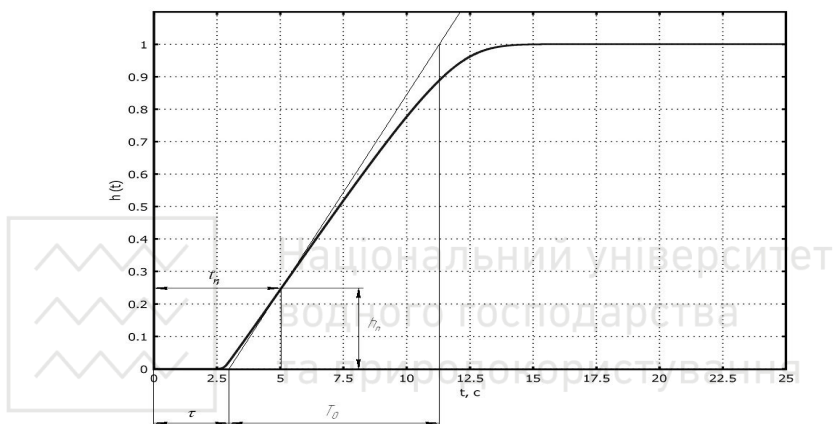


Рис. 5.5. Нормована перехідна характеристика трубчастого змішувача-реактора

З номограми, зображеної на рис. 5.6, при $n=1$ знаходимо:

$$\frac{T_1}{T_0} = 0,34 ; \quad \frac{T_2}{T_1} = 0,93 .$$

Тоді,

$$T_1 = 0,34 \cdot 8,1 = 2,75 ; \quad T_2 = 0,93 \cdot T_1 = 0,93 \cdot 2,75 = 2,56 .$$

Отже, передаточну функцію змішувача-реактора можна представити у вигляді аперіодичної ланки другого порядку із запізненням

$$W_a(s) = \frac{0,989}{(2,75s + 1)(2,56s + 1)} e^{-3s} \quad (5.4)$$

Давач рН згідно з його технічними характеристиками має постійну часу $T=5 \text{ с}$.

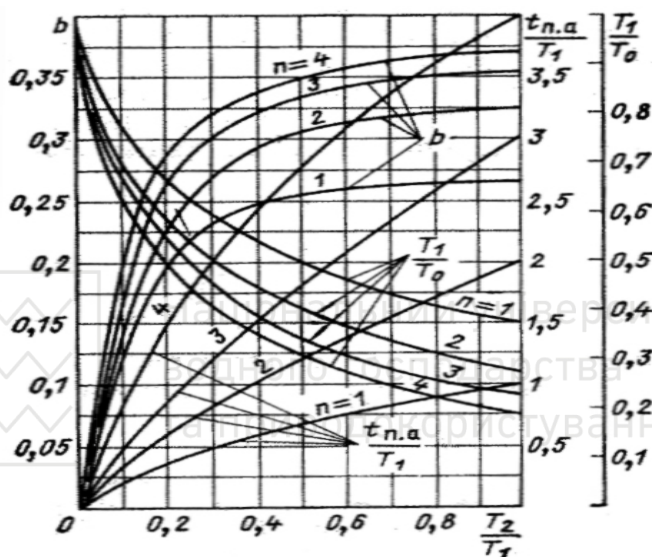
$$K = \frac{814}{14} = 58,14 \text{ (1 / mV)}.$$


Рис. 5.6. Номограма для визначення сталих часу апроксимуючих передаточних функцій

Трансмітер рН перетворює вихідний сигнал електродів у струмовий сигнал 0 – 20 mA. Отже

$$K_{II} = \frac{20}{814} = 0,0172 (mA/mV);$$

Для порівняння нечіткого регулятора (див. рис. 5.3) із найбільш розповсюдженим ПД-регулятором проводилось комп'ютерне моделювання САР. Моделювані САР містили однакові блоки з передаточними функціями, окрім блоків регуляторів (рис. 5.7).

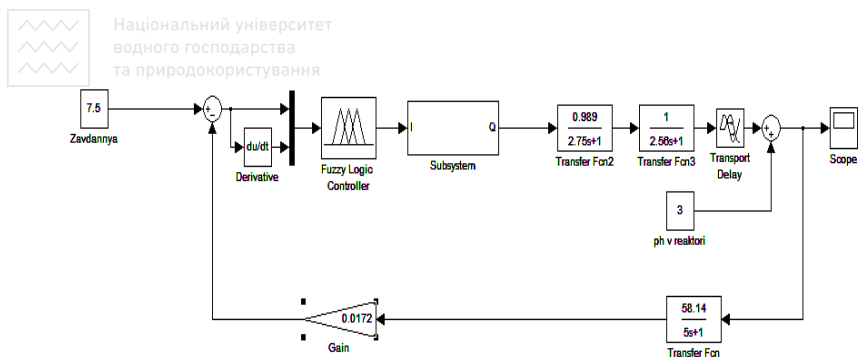


Рис. 5.7. Модель системи з нечітким регулятором в програмі Matlab

Результати моделювання показали (рис. 5.8), що при використанні САР з нечітким регулятором час регулювання зменшився вдвічі у порівнянні з САР з використанням ПД-регулятора.

Це дозволяє підвищити якість регулювання рН води, зокрема при застосуванні проточних змішувачів-реакторів.

На рис. 5.9 запропоновано функціональну схему автоматизації (ФСА).

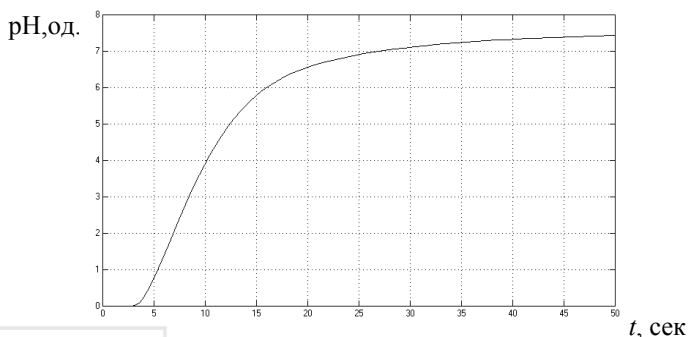
Із резервуара з розчином *NaOH* із заданим рН цей розчин подається до гідравлічного змішувача-реактора, на вхід якого надходить стічна вода. Витрата (3-2) і рН (2-3) стічної води фіксується і реєструються, також фіксується витрати реагенту (5-2) та стічної води на виході зі змішувача-реактора (4-2). В самому реакторі відбувається вимірювання рН розчину рН-метром (1-1), сигнал з якого перетворюється (1-2) і подається на регулятор (1-3), який в свою чергу формує сигнал керування насосом-дозатором, що регулює витрату реагенту з баку.

5.4. Система автоматизованого комплексного регулювання параметрів рН та Eh при використанні механічного змішувача-реактора

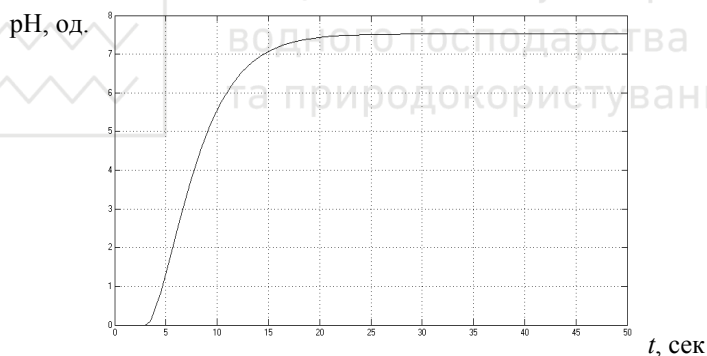
В непроточних змішувачах-реакторах реакція відновлення забруднень, зокрема, при використанні підлужуючи сірковмісних відновників для відновлення хрому(VI) воду, що має $Eh=0,55-0,60$ В попередньо



підкислюють кислотою для зниження рН до оптимальної величини $\text{pH} < 3,0$, при якій може ефективно протікати реакція відновлення. Внаслідок цього величина E_h води підвищується до 0,70-0,75 В.



а)



б)

Рис. 5.8 . Графіки перехідних процесів при моделюванні САР з ПІД-регулятором (а) та нечітким регулятором (б)

Далі у воду вводять розчин сульфиту натрію для зниження величини E_h до першого, деякого умовно стабільного проміжного потенціалу $E_h = 0,5$ В, при якому починається реакція відновлення. Далі подача реагентів припиняється і протікає реакція відновлення хрому(VI). У процесі реакції споживаються іони водню рН води, в результаті чого величина



pH стічної води може підвищитись (рис. 3.22, лінія 3), вище критичного значення $pH > 3,0$, що призводить до її гальмування.

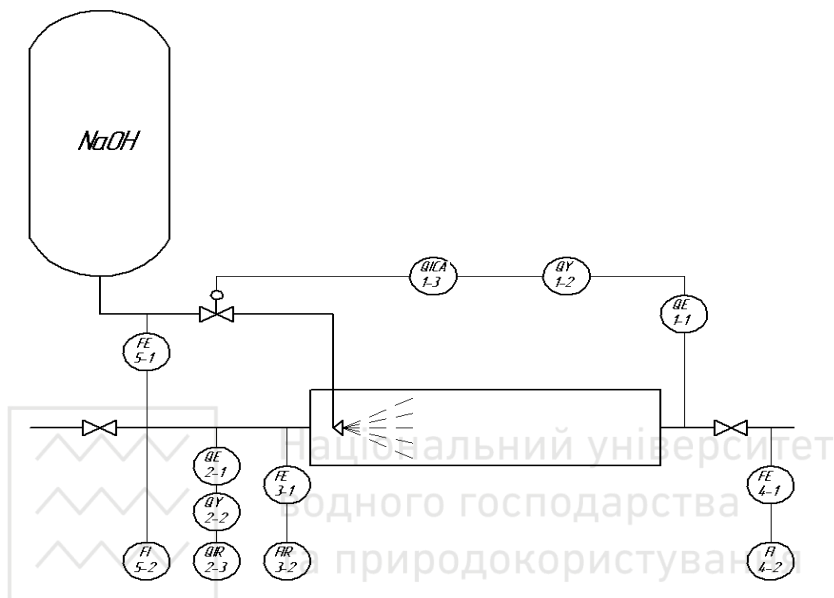


Рис. 5.9. Функціональна схема автоматизації процесу

Далі в стічну воду знову дозують послідовно кислоту для зниження $pH < 3,0$, надалі відновник до більш низької величини $Eh = 0,4$ В і далі до $Eh = 0,3$ В та $Eh = 0,15-0,20$ В, при якому забезпечується повне відновлення хрому(VI). Якщо після цього під час стабілізації pH та Eh не буде підвищуватись, то реакція відновлення хрому(VI) вважається закінченою.

З врахуванням динамічних властивостей об'єкта регулювання (ОР) систему автоматизованого регулювання побудуємо по принципу регулювання за відхиленням. Для забезпечення швидкого і якісного регулювання pH та Eh в системі використаємо ПІД-регулятори.

Розглянемо структурну схему регулювання pH та Eh (рис. 5.10) [157].

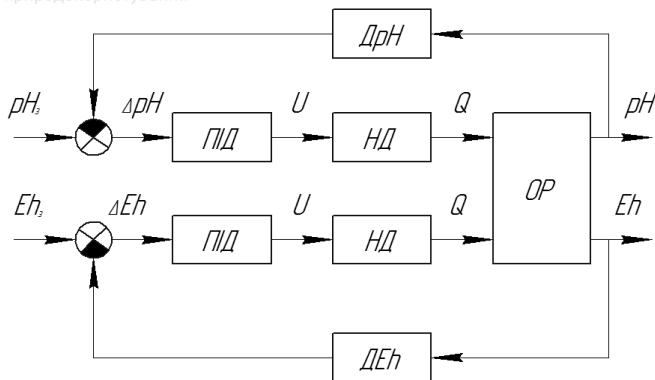


Рис. 5.10. Структурна схема системи автоматизованого регулювання рН та Eh: Q – витрата, яку створює насос-дозатор; рН_з, ΔрН – відповідно задане значення рН та розузгодження; Eh_з, ΔEh – відповідно задане значення Eh та розузгодження; НД – насос-дозатор; ПД-регулятор; ОР – об’єкт регулювання; ДрН – давач рН; ДЕh – давач Eh

Використовуючи розгінні характеристики об’єкту регулювання, які побудовані на основі експериментальних даних визначимо передаточні функції ОР.

Канал регулювання рН:

- передаточна функція, що відображає вплив зміни величини витрати кислоти (лугу) на зміну рН у змішувачі-реакторі

$$W_{11}(s) = \frac{0.01}{22.3s + 1}. \quad (5.5)$$

- передаточна функція, що відображає вплив зміни величини витрати кислоти (лугу) на зміну Eh у змішувачі-реакторі

$$W_{12}(s) = \frac{-0.0012}{15.4s + 1}. \quad (5.6)$$

Знак «-» показує, що зростання (спадання) показника рН призведе до зменшення (збільшення) показника Eh.

Канал регулювання Eh:

- передаточна функція, що відображає вплив зміни величини витрати окисника (відновника) на зміну Eh у реакторі-змішувачі

- передаточна функція, що відображає вплив зміни величини витрати окисника (відновника) на зміну рН у змішувачі-реакторі

Знак «-» показує, що зростання (спадання) показника Eh може призвести до зменшення (збільшення) показника pH . На основі отриманих передаточних функцій розроблено модель об'єкта регулювання з перехресними зв'язками та здійснено моделювання за допомогою програми Simulink (рис. 5.11).

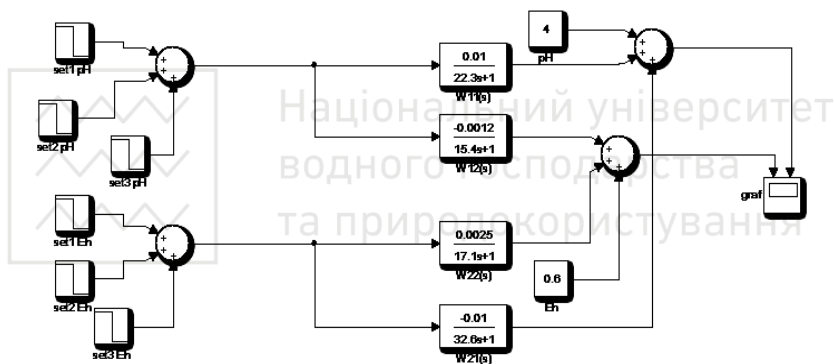


Рис. 5.11. Модель непроточного змішувача-реактора як об'єкта регулювання у середовищі Simulink при відновленні хрому (VI) за допомогою сульфїту натрію

На підставі даної моделі проведено моделювання експериментальних залежностей в середовищі Simulink, в результаті чого отримано перехідні характеристики зміни рН та Eh при ступінчастому дозуванні реагентів рис. 5.12.

Визначимо коефіцієнти передаточних функцій насос-дозатора. Як відомо з його технічних характеристик, об'єм одного імпульсу становить 2,77 мл, максимальна кількість



імпульсів – 240 імп./хв., тоді максимальна продуктивність насоса становить

$$F = 2,77 \cdot 240 = 664,8 \text{ мл/хв.} = 11,08 \text{ мл/с.} \quad (5.9)$$

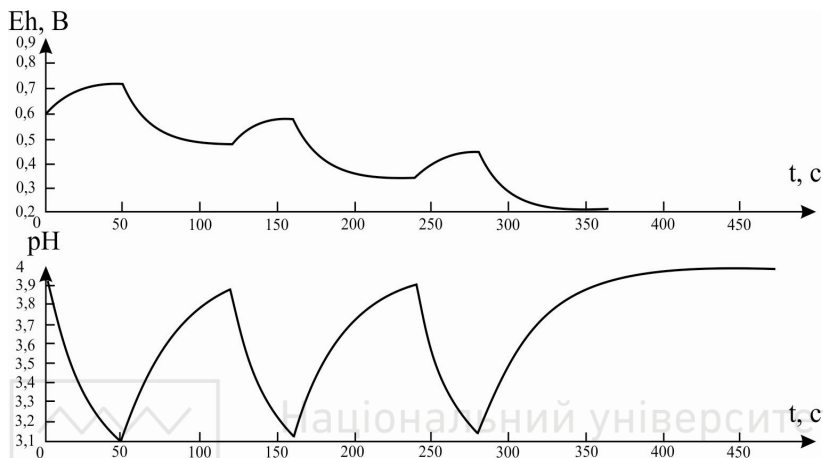


Рис. 5.12. Змодельовані перехідні характеристики об'єкту регулювання рН та Eh при ступінчастому дозуванні реагентів

Вхідним сигналом насоса-дозатора є уніфікований струмовий сигнал від контролера 0 – 20 мА. Кількість імпульсів насоса за хвилину: $n = 240/20 \cdot i$, де i – керуючий струмовий сигнал з контролера. Звідси випливає, що коефіцієнт передачі насоса:

$$K_H = 2,77/60 = 0,046 \text{ мл/с.} \quad (5.10)$$

Модель насоса-дозатора показана на рис. 5.13.

Визначимо передаточні функції здавачів. Давач рН згідно з його технічними характеристиками має постійну часу $T = 5$ с. Давач рН при зміні значення рН від 0 до 14 змінює значення виходу від 357 mV до -457 mV. Якщо врахувати, що трансмітер рН має аналоговий вихід тільки додатного знаку (зміщає значення потенціалу), то можна вважати, що $K = \frac{814}{14} = 58,14 (1/mV)$. Трансмітер рН перетворює вихідний



сигнал електродів у струмовий сигнал 0-20 mA. Отже,

$$K_{II} = \frac{20}{814} = 0,0172 \text{ (mA/mV)}$$

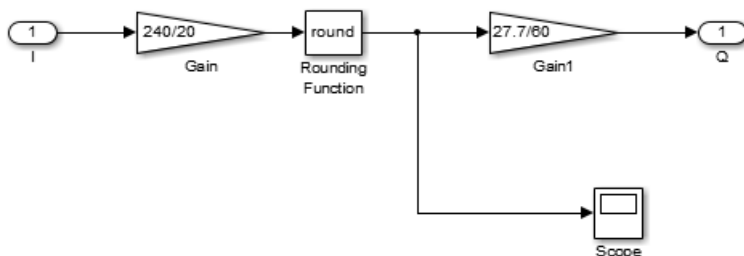


Рис. 5.13. Модель насоса-дозатора в програмі Simulink

Давач Eh згідно з його технічними характеристиками має постійну часу $T=5$ с. Давач Eh при зміні значення Eh від 0 до 0.8 змінює значення виходу від 0 mA до 20 mA. Тоді

$$K = \frac{20}{0.8} = 25$$

Трансмітер pH перетворює вихідний сигнал електродів у струмовий сигнал 0-20 mA. Отже,

$$K_{II} = \frac{0.8}{20} = 0,04 \text{ (mA/mV)}$$

Кінцева модель системи представлена на рис. 5.14.

Підсистема setEh здійснює поступову зміну завдання Eh, враховуючи швидкість зміни окисно-відновного потенціалу середовища. Оскільки в процесі відновлення хрому (VI) за допомогою сульфїту натрію величина pH підтримується в оптимальних межах, а величина Eh ступінчасто знижується до заданого значення, при якому відбувається повне знешкодження хрому (VI) в хром (III), то вводимо підсистему зміни завдання Eh (рис. 5.15). Дана підсистема здійснює поступову зміну завдання Eh, враховуючи швидкість зміни окисно-відновного потенціалу водного середовища.

У результаті моделювання отримано перехідні характеристики САР pH та Eh, які показано на рис 5.16.

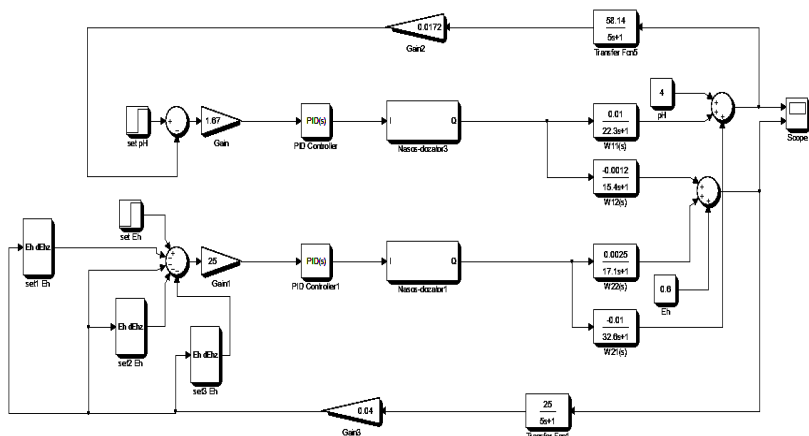


Рис. 5.14. Модель системи автоматизованого регулювання pH та Eh при відновленні хрому (VI) за допомогою сульфїту натрію

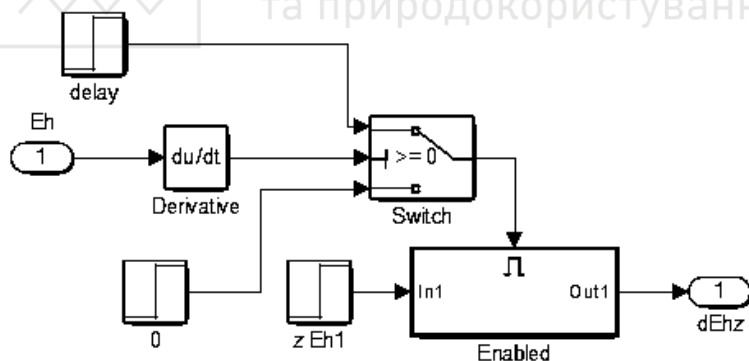
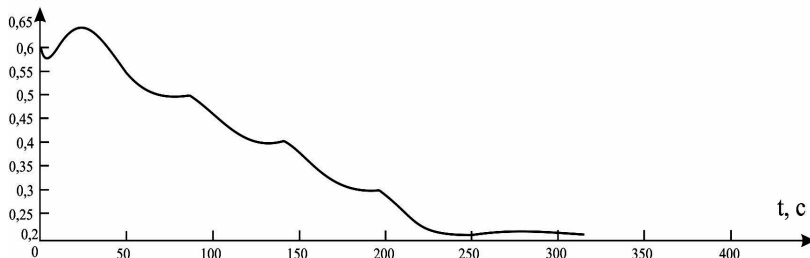


Рис. 5.15. Модель підсистеми зміни завдання параметру Eh

В той же час, для комплексного регулювання pH та Eh у процесах, в яких різка зміна цих параметрів несуттєво впливає на хід хімічної реакції, розроблено систему пов'язаного

керування цими величинами із використанням компенсуючих впливів на входи виконавчих механізмів (рис. 5.17).

Eh, В



pH

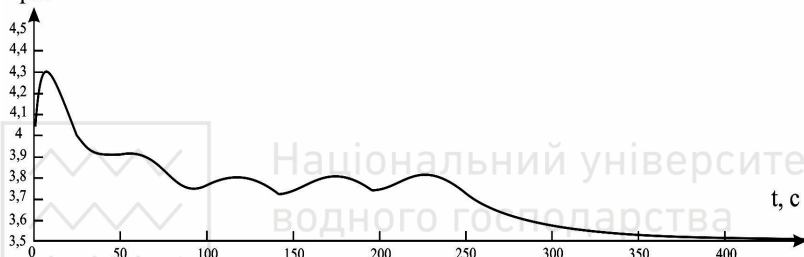


Рис. 5.16. Перехідна характеристика САР рівня pH та Eh

Дані впливи компенсують можливу зміну одного параметру відносно іншого при дозуванні реагентів шляхом сумування керуючих сигналів перед кожним з виконавчих механізмів, що дозволяє швидко досягти оптимальних параметрів при мінімальній витраті хімічних реагентів.

Таку систему можливо використовувати для реакцій окислення-відновлення забруднень у невеликих концентраціях, особливо окислення за допомогою пероксиду водню та їдкого натрію, при якому не виділяються токсичні речовини, а також для відновлення домішок.

Так, для відновлення хрому (VI) за допомогою сульфіту натрію передаточні функції компенсаторів, визначені з умови автономності, є інтегровано-диференціальними ланками. Для компенсатора системи



$$W_{\kappa 1}(s) = K \frac{T_{12}s + 1}{T_{22}s + 1}, \quad (5.11)$$

де K – коефіцієнт передачі; T_{12} і T_{22} – постійні часу перехресних і прямих зв'язків.

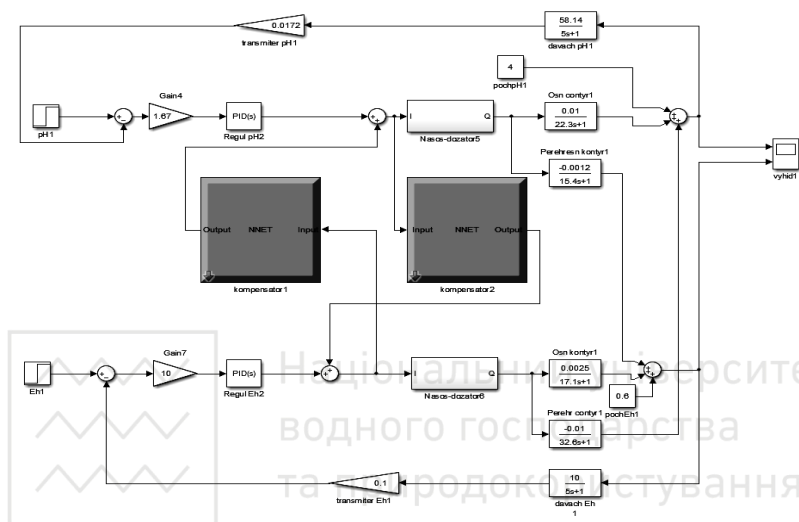


Рис. 5.17. Модель системи автономного регулювання з реалізацією компенсаторів на основі технології ШНМ

Такі передаточні функції компенсаторів належать до типових і можуть бути фізично реалізованими в програмованих логічних контролерах (ПЛК), у вигляді різницевих рівнянь. Однак, на них можуть сильно впливають короточасні збурення. Рішенням є реалізація компенсаторів на основі штучних нейронних мереж [158].

Як показують результати моделювання (рис. 5.18), використання компенсаторів дозволяє зменшити час регулювання та коливальність, що надає можливість зменшити загальну кількість використаного сульфату натрію та кислоти.

Репрезентативні вибірки і моделювання компенсаторів на основі штучних нейронних мереж проведено в середовищі MATLAB (рис. 5.19).

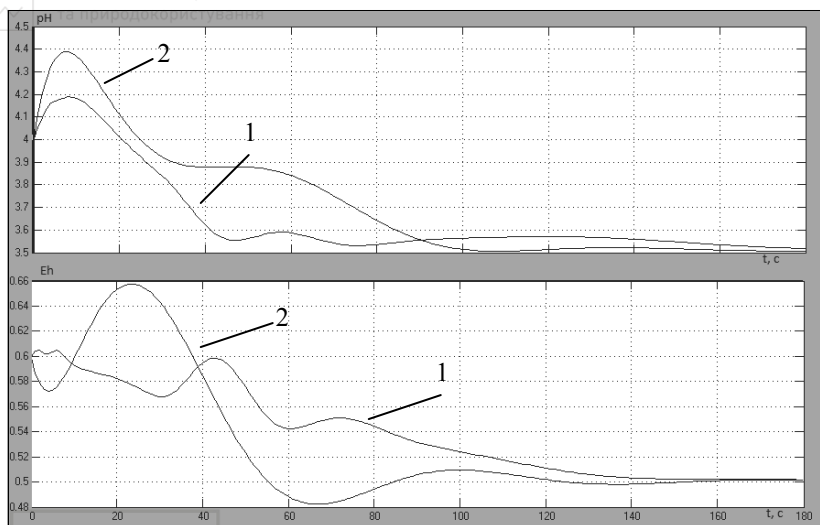


Рис. 5.18. Порівняння результатів зміни рН та Eh в часі при моделюванні пов'язаного (крива 1) і непов'язаного регулювання (крива 2)

На рис. 5.20 запропонована функціональна схема автоматизації (ФСА) процесу очищення стічних вод гальванічного виробництва, в якій присутній вузол регулювання параметрів рН та Eh в непроточному механічному змішувачі-реакторі.

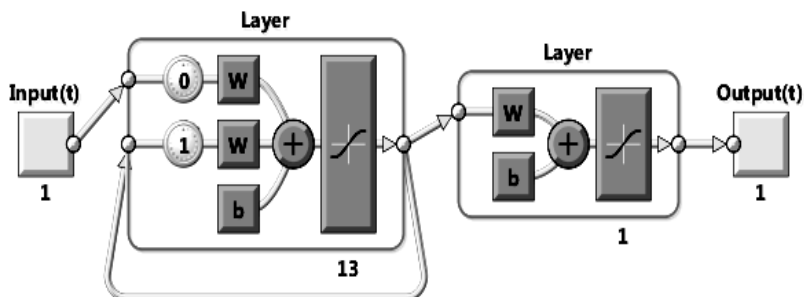


Рис. 5.19. Модель компенсатора на основі технології ШНМ

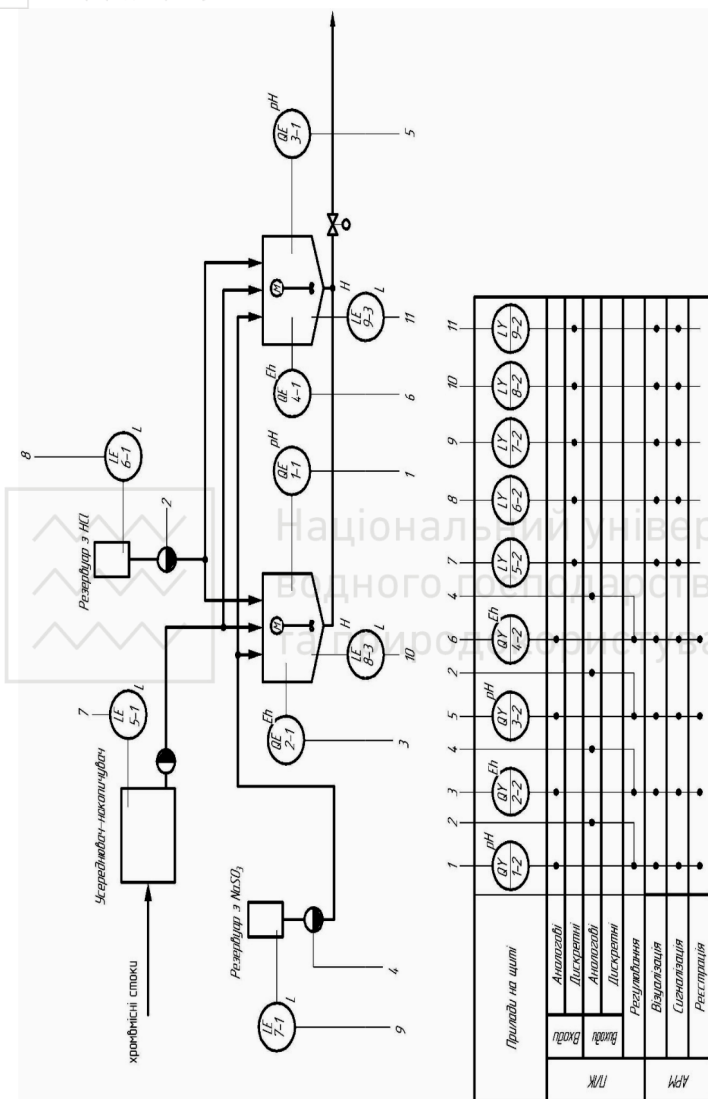


Рис. 5.20. Функціональна схема автоматизації процесу очищення концентрованих хромовмісних стоків тальванічного виробництва відновленням хрому (VI) сульфідом натрію



В розробленій системі автоматизації передбачається контроль та автоматизоване регулювання величини рН, Eh та рівня стічних вод в змішувачі-реакторі і баках для реагентів технологічної схеми очищення стічних вод гальванічного виробництва від забруднюючих домішок.

ФСА включає контур регулювання величин рН та Eh, сигналізацію та індикацію рівнів в змішувачах-реакторах (див. рис. 5.20, контур 8 та 9), баках для сульфіту натрію (контур 7) та соляної кислоти (контур 6), а також в усереднювачі-накопичувачі (контур 5).

Реакція відновлення відбувається у двох непроточних змішувачах-реакторах, що працюють періодично. При початку роботи відбувається заповнення одного змішувача-реактора хромвмісними стоками з виробництва. При досягненні верхнього рівня у реактор припиняється подача стічної води і відбувається вмикання мішалки. Далі у воду дозується кислота для зниження величини рН до оптимального значення, після чого проводиться дозування відновника. Додавання кислоти і відновника проводиться до повного відновлення хрому (VI). При досягненні заданої кінцевої величини Eh робота мішалки припиняється і відбувається спорожнення змішувача-реактора і подача води на установку для подальшого очищення від хрому (III).

Оскільки в технологічній схемі для відновлення хрому (VI) застосовують два змішувачі-реактори, то в той час, коли проводиться обробка води в першому змішувачі-реакторі, другий змішувач-реактор спорожняється від очищеної води та наповнюється вихідною стічною водою.

Контури регулювання рН (контур 1 та 3) та Eh (контур 2 та 4) у змішувачах-реакторах, працюють наступним чином. Сигнал з давачів рН (1-1, 3-1) та Eh (2-1, 4-1) надходять на відповідні вторинні перетворювачі (1-2, 3-2 для рН, 2-2, 4-2 для Eh), які перетворюють сигнали в уніфіковані. З перетворювачів сигнали надходять до аналогових входів ПЛК, який виробляє керуючий сигнал відповідним насосам-дозаторам. Насоси-дозатори змінюють витрату кислоти та відновника відповідно до сигналу з контролера.



При досягненні нижнього рівня в баку для соляної кислоти спрацьовує давач рівня (6-1), сигнал з якого надходить на дискретний вхід контролера і подає сигнал оператору про необхідність наповнення баку реагентом. Аналогічно відбувається контроль рівня розчину сульфату натрію у відповідному баку за допомогою давача рівня (7-1).

Як показали проведені дослідження застосування розробленої схеми автоматизованого регулювання рН та Eh хромовмісних стічних вод дозволяє досягти більш високої точності підтримання оптимальних параметрів процесу відновлення хрому (VI) і за рахунок цього знизити витрату сульфату натрію на відновлення хрому.

Використовуючи перехідні характеристики, що отримані експериментально, подібним чином можливо змоделювати та запроєктувати САР для регулювання рН та Eh в процесах відновлення інших домішок або їх окиснення із застосуванням реагентів з різними властивостями.

Зокрема, при окисненні забруднень за допомогою газоподібного хлору, який призводить до підкислення стічної води, для підтримання необхідного значення рН перед кожним введенням окисника в стічну воду дозують луг. При застосуванні підкислювальних відновників для підтримання необхідного значення рН перед кожним введенням окисника в стічну воду дозують кислоту, оскільки в процесі реакції рН і Eh середовища підвищуються. В цьому випадку також доцільно використовувати систему керування процесом очищення з перехресним зв'язками.

5.5. Апаратне та програмне забезпечення систем автоматизації

Основними елементами систем автоматизованого регулювання рН та Eh є регулятор, датчик, який має чутливий елемент, та виконавчий механізм (дозатор) з регулюючим органом.

Регулюючі пристрої – регулятори. Є одною з основних ланок різних систем автоматизованого регулювання процесів



очистки. Поняття „регулятор” включає в себе досить широке коло пристроїв – від найпростішого двох позиційного регулятора, який являє собою одну пару електричних контактів, що замикаються по сигналу, що поступає від датчика, до самонастроювальної системи, яка в змозі опрацьовувати великий об’єм інформації та в широких межах змінювати закон дії на об’єкт. Вони можуть бути побудовані на основі вимірювання параметрів в одній точці або містити додаткові канали інформації.

В залежності від виду енергії що використовується регулятори можуть бути електричними, пневматичними, гідравлічними або комбінованими. За характером дії розрізняють три основні типи регуляторів: позиційні, імпульсні та безперервні.

Позиційні регулятори використовують там, де неможливо отримати неперервний сигнал параметра, що регулюється (при знешкодженні ціанідів, хроматів тощо). Принцип їх дії полягає у подачі сигналу на виконавчий механізм (насос-дозатор) для його відкриття при величині регулювання меншій за задану і закриття при величині більшій чи рівній за задану. Зокрема, найпростішим прикладом позиційного регулятора служить вище згадана пара електричних контактів, яка розмикає або замикає електричний ланцюг за сигналом від датчика для керування виконавчим механізмом. Позиційні регулятори мають суттєві недоліки, такі як значна перевитрата реагенту, несвоєчасне його дозування, а також передозування при величині близькій до заданої [141].

В імпульсних регуляторах вхідний сигнал перетворюється в імпульси, амплітуда, довжина та частота яких є залежними від величини сигналу. Ці імпульси управляють приводами виконавчих механізмів.

Оскільки від точності досягнення необхідних значень рН та Eh залежить ступінь вилучення забруднень, підтримання потрібних швидкостей та напрямку хімічних реакцій, то вимоги до систем дозування реагентів за допомогою сучасних апаратних засобів значно підвищились. Таким вимогам більше відповідають регуляторах безперервної дії, в яких між



величиною, яка поступає на вхід, і вихідним сигналом існує функціональний неперервний зв'язок. Класифікація безперервних регуляторів базується на відмінностях функціонального зв'язку. Розрізняють такі безперервні регулятори, як пропорційальні (П-регулятори), інтегральні (І-регулятори), пропорційно-інтегральні (ПІ-регулятори), пропорційно-диференціальні (ПД-регулятори), пропорційно-інтегрально-диференціальні (ПІД-регулятори).

Кожна з функціональної залежності окремого регулятора може бути виражена математично, наприклад для ПІ-регулятора

$$x_p = k_p \Delta x + \frac{k_p}{T_i} \int \Delta x dt, \quad (5.12)$$

де x_p – регулюючий вплив; Δx – вхідний сигнал; k_p – коефіцієнт пропорційності (передачі підсилення); T_i – час ізодрому, який забезпечується гнучким зворотним зв'язком, що продовжує дію сигналу.

Зазначені типи регуляторів рекомендуються для використання в залежності від співвідношення $\tau/T_0 \leq 0,2$, яке є загальною динамічною характеристикою об'єкту регулювання. В залежності від його значень рекомендуються такі типи регуляторів:

- позиційний: $\tau/T_0 = 0,2$;
- безперервний: $\tau/T_0 = (0,2 - 1,5)$;
- імпульсний: $\tau/T_0 = 1,5$;

де величина τ характеризує запізнювання відгуку об'єкту на збурення, що вноситься. Вона складається з чистого (транспортного) ємкісного (перехідного) запізнення. Постійна часу T_0 характеризує час протікання перехідного процесу в припущенні, що швидкість зміни вхідного параметра постійна і максимальна для даного перехідного процесу.

Тип регулятора вибирається методом розрахунку передаточних функцій елементів системи керування. Так, суть системи на базі ПІД-регулятора полягає у тому, що кількість уведених реагентів у воду пропорційно зменшується (збільшується) по мірі приближення (віддалення) до (від)



потрібного значення регульовального параметру. Інтегральна та диференціальна складові регулятора відповідають за формування керуючого сигналу «на випередження» при різких стрибках сигналу на вході, а також за згладжування вихідного пилкоподібного сигналу від, що є необхідним для виконавчих механізмів. Такий варіант подачі реагенту дозволяє у деякий мірі точніше підтримувати потрібну технологічну величину параметру, характеристики якого змінюються на протязі тривалого часу. Дана система може використовуватись при більших коливаннях величини заданого параметру на вході, так як спрацювання безперервного регулятора не викликає 100%-вого стрибка витрати реагенту, а призводить лише до поступової його зміни із заздалегідь заданою швидкістю. Недоліком такої системи є складність врахування зміни величин рН та Е_h при коливаннях буферності вихідної води та в процесі протікання хімічної реакції й дозування реагентів, які одночасно змінюють обидва параметри з необхідністю точного їх підтриманням у вузькому діапазоні [148].

Регулювання відбувається електронними, пневматичними та іншого виду регулюючими пристроями. На водоочисних установках частіше всього використовуються електронні регулятори. Вітчизняними та зарубіжними підприємствами випускається багато типів електронних регуляторів і у вигляді окремих приладів, і як елементів комплексних систем автоматизованого регулювання. Кожний регулюючий пристрій має органи настройки. Параметрами настройки безперервних регуляторів служать: ступінь (швидкість) зворотного зв'язку (δ) для П-регулятора; ступінь зворотного зв'язку і час ізодрому (T_i) для ПІ-регулятора; ступінь зворотного зв'язку, час ізодрому і час передування (T_{np}) для ПІД-регулятора; ступінь зворотного зв'язку і час передування для ПД-регулятора.

Апаратно регулятори є частиною системи автоматизованого керування – мікропроцесорного регулятора або промислового контролера. Зазвичай мікропроцесорні регулятори є частиною вторинних вимірювальних перетворювачів або насосів-дозаторів та призначені для



проведення регулювання деякого параметру або параметрів за задалегідь прошитим законом або законами. В такому випадку передбачається можливість зміни закону та основних параметрів регулятора.

Автоматизація виробничих процесів сприяє мінімізації трудовитрат, підвищенню продуктивності і поліпшенню якості продукції. Сьогодні даному процесу приділяється особлива увага, його застосування дозволяє покласти функції контролю і управління за виробничим процесом на прилади і автоматизовані пристрої. Одним з головних механізмів автоматизованої системи контролю та управління вважають промислові контролери, що забезпечують автоматизований, а в деяких випадках саморегулюючий процес роботи виробничого і промислового устаткування.

Терміном «промисловий контролер» характеризують клас засобів промислової автоматики, які виконані у спеціальному конструктивному виконанні, мають розвинений набір пристроїв зв'язку з об'єктом і обов'язково програмуються на мовах загального застосування (не проблемно орієнтованих).

Це означає, що елементна база центрального процесора може бути будь-починаючи з 8-розрядних однокришталевих і закінчуючи комунікаційними процесорами. Однак, розробляючи наступні концепції відкритих систем, виробники засобів промислової автоматики значною мірою перейшли на IBM PC-сумісний елементну базу. Тому в більшості випадків під визначенням «промисловий контролер» у вузькому сенсі ховається PC-сумісний контролер модульного виконання, орієнтований на вирішення завдань локального управління з мінімальною реалізацією функцій людино-машинного інтерфейсу. Промисловий контролер — це найчастіше модульний програмований контролер для вирішення складних завдань автоматизованого управління.

Виділяють дві лінії розвитку апаратних засобів PC-сумісних промислових контролерів.

Перша передбачає максимальне збереження архітектури IBM PC в області малогабаритних вбудованих систем. Найбільш відомими виробами цієї лінії є модульні контролери в стандарті



PC/104 (стандарт запропонований фірмою «Ampro») і контролери у стандарті micro PC, вироблені фірмою «Octagon Systems» (рис. 5.21). Обидва згаданих стандарти найменшою мірою відійшли від первісної концепції персональних комп'ютерів. Обидва стандарти мають модульний принцип побудови, при якому кінцева конфігурація виробу визначається включених до його складу набором функціональних плат (модулів). Саме тому вироби розглянутих стандартів в різній конфігурації можуть бути з однаковим успіхом віднесені і до промислових комп'ютерів, і до промислових контролерів.



Рис. 5.21. Плата центрального процесора промислового контролера в стандарті micro PC (модель 5066-586 фірми «Octagon Systems»)

Друга передбачає максимальне збереження архітектури та конструктивних рішень ПЛК з заміною процесорного модуля на PC-сумісний з відкритим програмним забезпеченням. Девіз виробів цієї лінії «всі достоїнства PC і PLC в одному виробі». Причому провідні фірми-виробники підійшли до такого рішення з різних сторін. Так, законодавці в галузі ПЛК фірм «Siemens» і «Festo» на основі вже готових рішень Power-PLC з розвинутою бібліотекою інтелектуальних периферійних модулів запропонували альтернативні рішення з заміною блоку центрального процесора. І у ПЛК великого формату фірми



«Siemens» Simatic S7-400” з’явився побратим Simatic M7 з процесором FM456-4.

Фірма «Festo» в набір процесорних модулів ПЛК FPC400 ввела модуль PC-сумісного процесора FPC406. Причому допускається одночасна робота у складі FPC400 модуля процесора ПЛК FPC405, який призначений виключно для функцій керування технологічним процесом, і модуля FPC406, який використовується для зберігання і обробки даних і візуалізації технологічного процесу.

Аналогічні рішення пропонуються відомими виробниками ПЛК вже на рівні мікро PLC. Прикладом може служити ПЛК FEC фірми «Festo» і ПЛК DL205 фірми «Direct Logic». Підходячи до аналогічного рішення, законодавець в області промислових комп’ютерів фірма «Advantech» запропонувала серію контролерів ADAM5000, яка за кількістю обслуговуваних дискретних входів-виходів відповідає мікро PLC, але має відкриту архітектуру центрального процесора [164; 165].

Програмно-логічні контролери (ПЛК) функціонують у складі загальної автоматизованої системи контролю та управління, забезпечуючи безперервний процес керування на великих технологічних ділянках.

Залежно від розташування входів / виходів програмованого ПК щодо корпусу центрального процесора можна виділити чотири конфігурації:

ВІО – Built – In Input Output : блок живлення → центральний процесор → оперативний пристрій → польова шина. Дана конфігурація контролерів не передбачає додаткових плат введення / виводу. Зв’язок з робочою станцією оператора може здійснюватися через один / кілька комунікаційних портів.

ЛІО – Local Input Output : блок живлення → центральний процесор → модулі введення / виведення → польова шина. Цей тип контролерів передбачає наявність "крейда" – кошики для установки знімних плат введення / виведення. Це дозволяє збільшувати гнучкість конфігурації і розширити функціональні можливості.



RIO – Remote Input Output : блок живлення → центральний процесор → модулі введення / виведення → розширена системна шина. Даний тип контролерів дозволяє підключення додаткових модулів введення / виведення до основного процесорного модуля.

DIO – Distributed Input Output : блок живлення → центральний процесор → модулі введення / виведення → польова шина → локальна обчислювальна сеть. Відмінність даній конфігурації від RIO полягає в тому, що розподіл функцій між контролерами здійснюється через локальну обчислювальну мережу [166].

Промислові контролери. Представляють собою велику групу мікропроцесорних компонентів автоматизованої системи управління, які здійснюють збір інформації з датчиків, її послідовну обробку та наступну передачу сигналів управління на виконавчі пристрої. Таким чином, промислове обладнання здатне функціонувати згідно заданими програмами, без участі людини (рис. 5.22).

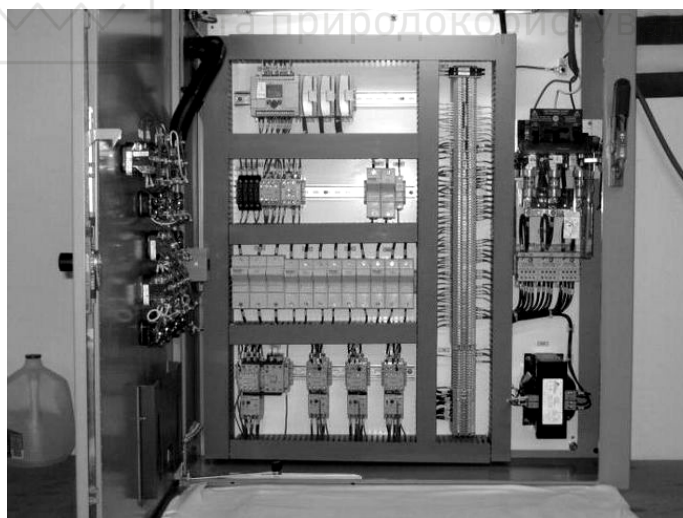


Рис. 5.22. Загальний вигляд щита керування із промисловим контролером



Програмне забезпечення універсальних контролерів складається з двох частин. Перша частина це системне програмне забезпечення. Проводячи аналогію з комп'ютером можна сказати, що це операційна система, тобто управляє роботою вузлів контролера, взаємозв'язку складових частин, внутрішньої діагностикою. Системне програмне забезпечення ПЛК розташована в постійній пам'яті центрального процесора і завжди готовий до роботи. По включенню живлення, ПЛК готовий взяти на себе управління системою вже через кілька мілісекунд. ПЛК працюють циклічно за методом періодичного опитування вхідних даних.

Робочий цикл ПЛК включає 4 фази:

1. опитування входів;
2. виконання користувацької програми;
3. встановлення значень виходів;
4. деякі допоміжні операції (діагностика, підготовка даних для налагодження, візуалізації і т. д.).

Виконання 1-ї фази забезпечується системним програмним забезпеченням, після чого управління передається до прикладної програми, яку ви записали в пам'ять. По її завершенню управління знову передається до системного рівня. За рахунок цього забезпечується максимальна простота побудови прикладної програми - її творець не повинен знати, як здійснюється управління апаратними ресурсами. Необхідно знати з якого входу приходиться сигнал і як на нього реагувати на виходах.

При створенні системи керування технологічного процесу, завжди існує проблема взаєморозуміння програміста і технологів. Така ситуація породила прагнення створення технологічних мов програмування, доступні інженерам і технологам і максимально спрощує процес програмування.

За останнє десятиліття з'явилося кілька технологічних мов. Більш того, Міжнародною Електротехнічною Комісією розроблено стандарт МЕК-61131-3, концентрує все передове в області мов програмування для систем автоматизації технологічних процесів. Цей стандарт вимагає від різних



виробників ПЛК пропонувати команди, які є однаковими і за зовнішнім виглядом і за дією.

Стандарт специфікує 5 мов програмування:

- Sequential Function Chart (SFC) – мова послідовних функціональних блоків;
- Function Block Diagram (FBD) – мова функціональних блокових діаграм;
- Ladder Diagrams (LAD) – мова релейних діаграм;
- Statement List (STL) – мова структурованого тексту, мова високого рівня. Нагадує собою Паскаль
- Instruction List (IL) – мова інструкцій, це типовий асемблер з акумулятором і переходах по мітці.

Мова LAD або KOP (з німецького Kontaktplan) схожі на електричні схеми релейної логіки. Мова FBD нагадує створення схем на логічних елементах. Більшість програмних комплексів дають можливість переконвертувати вже написану програму з однієї мови в інший. Найбільше поширення в даний час отримали мови LAD, STL і FBD [166].

Більшість фірм виробників ПЛК традиційно мають власні фірмові напрацювання в області інструментального програмного забезпечення, наприклад такі як «Concept» Schneider Electric, «Step 7» Siemens.

Для використання в системах автоматизованого керування процесами очищення стічних вод промислових рекомендується вибирати універсальні промислові контролери із вбудованими або зовнішніми блоками входів\виходів, що зможуть забезпечити:

- підключення необхідної кількості дискретних та\чи аналогових датчиків;
- підключення необхідної кількості дискретних та\чи аналогових виконавчих механізмів;
- відповідність живлення контролера доступному живленню щита керування (при необхідності використовуються додаткові блоки живлення);
- баланс «ціна – мінімальна простота – мінімальні вимоги» (наприклад, не варто ставити дорогий контролер з багатьма вбудованими входами\виходами, таймерами, лічильниками



тощо на керування одним простим процесом, наприклад, грубе регулювання величини рН в гідравлічному змішувачі-реакторі).

Панель оператора незалежно від характеристик начинки контролера для управління його функціями обов'язково повинен бути передбачений операторський пункт з відповідною панеллю (рис. 5.23). Зовні такі пристрої нагадують від монохромного індикатора з декількома строчками для зчитування та відображення інформації до повноцінного кольорового монітору із відображенням мнемосхеми процесу, графіків, таблиць, трендів [131]. Контролери для автоматизації процесів передбачають можливість програмування через дану панель. При чому під програмуванням можуть матися на увазі як елементарні установки команд початкового рівня, так і високорівневе програмування. Найбільш складні операторські панелі також виконують функцію самодіагностики і самокалібрування.



Рис. 5.23. Пульта керування із панеллю оператора

Датчики. З відомих способів вимірювання рН та Е_h на даний час у промислових умовах використовують потенціометричний метод. Принцип його полягає в тому, що вимірюється електричний потенціал, що виникає на парі



електродів, занурених в розчин. Величина потенціалу залежить від активної концентрації іонів.

При вимірюванні рН електродна пара складається з вимірювального скляного і порівнювального каломельного чи хлоросрібляного електродів. Важлива особливість скляного електрода, що вигідно відрізняє його від інших, полягає в тому, що окисно-відновні процеси, які часто протікають одночасно з контрольованими, не призводять до виникнення на ньому потенціалу. Така вибірковість дозволяє використовувати скляний електрод для вимірювання величини рН в вельми різноманітних процесах. Потенціал в електроді виникає в результаті іонообмінних дифузійних процесів, які протікають на межі розділу фаз скло-розчин. Скляний електрод являє собою електричне коло, яке складається з двох джерел електрорушійної сили (е.р.с.) на зовнішній та внутрішній поверхнях скляної мембрани. Потенціал індикаторного (скляного) електрода можна виміряти лише відносно іншого (порівняльного чи допоміжного) електрода з постійною е.р.с. Тобто, складова е.р.с. на зовнішній поверхні скляної мембрани при постійній температурі пропорційна значенню рН розчину. Характерно, що для кожного типу електрода існує так звана ізопотенційна точка, в якій е.р.с. постійна про всіх температурах. Величина E_h вимірюється подібним чином за допомогою платинового електрода з автоматизованою чи ручною температурною компенсацією.

Незалежно від типу датчика, при його постійній експлуатації всередині змішувача-реактора він забруднюється, частково покривається шаром зважених частинок, і через це частково або повністю втрачає здатність об'єктивно вимірювати необхідну величину. Для усунення даного недоліку чутливий елемент датчика необхідно очищати. Існує три основні способи очищення електродів: очищення струменем води всередині змішувача-реактора, очищення механічним способом за допомогою щітки, що обертається всередині реактора, демонтаж та ручне очищення електрода.

При використанні датчика з контрольним приладом (або вторинним вимірювальним та показуючим пристроєм)



необхідно провести калібрування показів вимірювання, при якому узгоджуються покази сигналу з датчика з реальним значення показника стічної води. Для цього застосовуються декілька буферних розчинів з деяким конкретним відомим показником значення рН або Eh. Якщо при вимірюванні одного з цих параметрів значення що вимірюється не співпадає із відомим показником буферного розчину, проводять підстроювання кривої зміни параметра до повного збігу виміряного та відомого значень рН чи Eh. Для калібрування датчика рН використовуються буферні розчини з із стандартними значеннями рН та Eh.

До споживача датчики поставляються як окремо, так і у комплекті із вторинними вимірювальними перетворювачами. Найбільш розповсюдженими є датчики рН та Eh таких відомих фірм, як Etatron, Jumo, Chemitec тощо [167-169].

Сучасні датчики характеризується покращеними показниками якості та надійності, а саме: пориста мембрана стійка до забруднення та дії хімічних реагентів; подвійна мембрана базового електроду підвищує термін служби у ситуаціях, коли має місце підвищений вміст сульфідів (H_2S) та металів, таких як олово, ртуть та срібло; новий тип твердого базисного електроліту забезпечує базовий потенціальний контакт в умовах різних тиску і температури під час вимірювань; для точної компенсації впливу температури на процес вимірювань рН та Eh використовується температурний датчик нової капілярної конструкції Pt100, який розміщується після чутливої мембрани; механічний захист рівня IP68 захищає високоімпедансний сигнал електродів від вологи, яка може генеруватися в умовах занурення електроду (конденсації).

Дані типи електродів є комбінованого типу (вимірювання та калібровка. Вони не потребують значного технічного обслуговування і класифікуються по конструктивних особливостях, що дозволяє використовувати електроди для багатьох типів вимірювань (рис. 5.24).

Для захисту датчиків від механічних пошкоджень та зменшення турбулентності потоку, створеного змішуванням стоків із реагентами, використовується захисна погрузна



арматура. Вона також призначена для встановлення датчиків в важкодоступні глибокі точки змішувачів-реакторів.

Дозатори. На даний час на водоочисних станціях для подачі реагентів використовують різні типи насосів-дозаторів. За способом подачі реагенту насоси-дозатори поділяються на мембранні, плунжерні та перистальтичні.



Рис. 5.24. Загальний вигляд електродів різного призначення

Менш розповсюдженими насосами-дозаторами є перистальтичні, які подають розчини реагентів безперервно, з витратою залежно від необхідної кількості реагенту. Вони в основному застосовуються у для малих витрат реагентів та випадках відносно грубого регулювання параметрів, тобто їх зміни на досить велику величину без необхідності встановлення точного значення з малими межами. Також їх недоліком є те, що при безперервній подачі реагентів трубки даних насосів досить швидко забруднюються кристалізованим реагентом та домішками.

Принцип роботи найбільш розповсюдженого мембранного типу насоса-дозатора наступний. Всмоктування рідини в робочу камеру головки насоса відбувається в ході



зворотньо-поступального руху мембрани. При нагнітанні рідина виштовхується мембраною зворотним рухом в напірну лінію. Продуктивність насоса-дозатора регулюється зміною частоти та обсягом імпульсів. Матеріали, що використовуються при виробництві насосів (PP, PVDF, PVC, AISI), стійкі до більшості хімічних реагентів, дозволяють дозувати концентрування кислоти та лугу, складні органічні та неорганічні сполуки. Продуктивність насосів дозаторів може регулюватися шляхом зміни довжини і частоти ходу. Це дозволяє досягти максимально точного дозування насосом навіть при постійно мінливому протитиску.

В технологічних схемах очищення багатокомпонентних стічних вод від важких металів найбільш поширеними є мембранні та плунжерні насоси-дозатори, випускаються в широкому обсязі різними світовими фірмами, зокрема Etatron (Італія), Grundfos (Німеччина) тощо (рис. 5.25) [170; 171].



Рис. 5.25. Насоси-дозатори фірм Etatron та Grundfos

Перевагою цих насосів-дозаторів є надійність дозування реагентів при наявності в розчинах завислих домішок та можливої кристалізації солей. Однак особливістю їх роботи є те, що вони подають реагенти сталими порціями, величина яких залежить від характеристики насоса-дозатора. Зміна продуктивності насосів-дозаторів проводиться тільки за рахунок



зміни швидкості подачі заздалегідь визначеної для даного насоса дозатора порції реагенту. При коливаннях вихідних характеристик стічної води, таких як кислотність, лужність, концентрації важких металів та інше, подача реагенту сталими порціями може привести до значних помилок в регулюванні рН та Eh стічної води, особливо в змішувачах невеликих об'ємів.

Насоси-дозатори поставляються як окремо, так і у комплекті із системами дозування реагентів (система включає в себе власне насос-дозатор, вбудований регулятор деякого типу, датчик для вимірювання регульованої величини).

Комплекс споруд та пристроїв для автоматизованого дозування реагентів, що включає баки реагентів, насоси-дозатори та щит керування показано на рис. 5.26.



Рис. 5.26. Комплекс споруд для автоматизованого дозування реагентів



6. ОЧИЩЕННЯ МЕТАЛОВМІСНИХ СТИЧНИХ ВОД ПРОМИСЛОВИХ ПІДПРИЄМСТВ

6.1. Промивні металовмісні стічні води

Промивні металовмісні стічні води утворюються на підприємствах різного профілю. До них, в першу чергу, відносяться виробництва гальваніки та друкованих плат. Особливістю утворених стічних вод є наявність різних важких металів (міді, цинку, свинцю, нікелю, олова, хрому(III), хрому(VI), заліза), широкого спектру органічних і комплексують домішок, зокрема алкілсульфонові кислоти, сумішей поверхнево-активних речовин та інших компонентів, значні коливання концентрацій забруднень, величини рН. Комплексують домішки з важкими металами можуть включати такі сполуки, як ціаніди, амоній, борати тощо. Все це обумовлює багатоконцентність металовмісних стічних вод і значно ускладнює процеси утворення малорозчинних сполук важких металів під час регулювання рН та Eh.

Особливо негативний вплив на процеси вилучення важких металів має підвищення концентрацій органічних сполук і особливо поверхнево-активних речовин (ПАР). Їх наявність сприяє комплексуванню, колоїдному розчиненню сполук важких металів і стабілізації утворених колоїдних розчинів. Утворений осад має дрібну структуру, при седиментації частинки не повністю осідають і при наступному фільтруванні проходять в очищену воду, знижуючи ступінь очищення від важких металів. При цьому наявність металів із різними рН утворення малорозчинних сполук, значні коливання концентрацій домішок, буферність водної фази призводять до складної залежності зміни рН стічної води від дози реагентів. Внаслідок цього на практиці спостерігається передозування реагентів та значні неточності у регулюванні цього параметру відносно допустимих меж. Це призводить до зниження якості очистки стічної води внаслідок неповного осадження металів



або повторного розчинення утворених сполук амфотерних металів (рис. 6.1).

Оскільки в загальному випадку на підприємствах утворюються окремі потоки металовмісних стічних вод, які можуть також вмішувати комплексні іони хрому(VI) та ціаніди, о такі стічні води необхідно виділяти і попередньо обробляти для окислення ціанідів та відновлення хрому(VI) в хром(III) за допомогою регулювання рН та Eh.

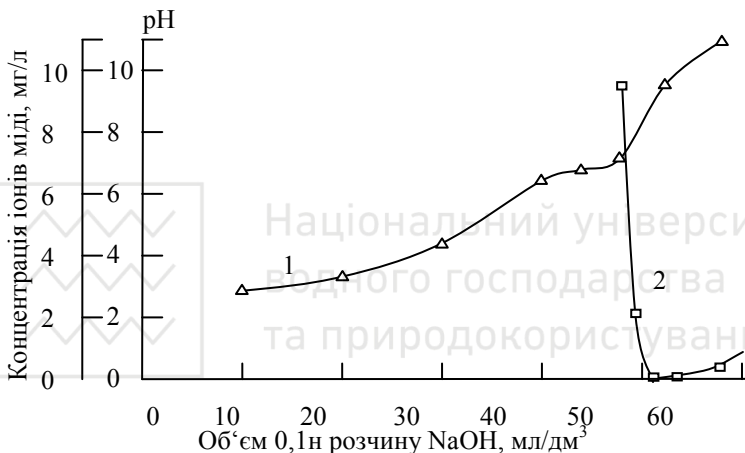


Рис. 6.1. Залежності рН (1) та концентрації іонів міді (2) у стічній воді Мелітопольського МЗПК від об'єму доданого 0,1н розчину NaOH

Крім того, в умовах багатокомпонентності стічних вод додавання залізного, алюмінієвого коагулянту „Полвак” або спільне дозування сульфід натрію та коагулянту перед підлужуванням води до рН біля 10,0 дозволяє значно покращити ступінь очищення стічної води від важких металів при наявності органічних домішок та комплексоутворювачів. В таких умовах необхідна глибина вилучення важких металів досягається за рахунок двоступеневого введення реагентів (коагулянтів або коагулянтів із сульфідом натрію) з відповідним регулюванням рН на кожному ступені та проміжним фільтруванням стічної



води. Під час використання алюмінієвого коагулянту рН підлужування повинно складати 7,8-8,2, а для залізного – 9,8-10,3. Для ефективної флокуляції зависі після кожного ступеня введення реагентів у воду доцільно дозувати розчин флокулянту.

Окрім цього на складність регулювання величини рН значно впливає постійна зміна вихідних значень цього параметру, які коливаються у більшості випадків від 2,4 до 9,7. Оскільки потрібно змінювати рН від граничних до перехідних значень, то рекомендується двоступеневе регулювання цього параметру для промивних стічних вод у проточних умовах. Попереднє регулювання рН промивних стічних вод до значень 4,5-6,6 здійснюється перед усереднювачем введенням NaOH у трубчастий змішувач-реактор, а точне у перегородчастому змішувачі перед відстійником.

Особливістю конструктивного та технологічного рішення дозування лугу і контролю за величиною рН в трубчастому змішувачі-реакторі є те, що подача лугу насосом-дозатором проводиться на початок змішувачі-реакторі, а контроль величини рН відбувається у спеціальному ківшику, куди самопливом зливається оброблена стічна вода. Ківшик встановлюється безпосередньо після змішувача-реактора на початку усереднювача-накопичувача. У ківшику розміщується датчик рН з метою більш точного вимірювання рН обробленої води, згладжування різких коливань цього параметру та спрощення його обслуговування.

Регулювання величини рН у трубчастому реакторі-змішувачі відбувається за П-законом регулювання шляхом використання окремого насоса-дозатора з вбудованим регулятором. Точне регулювання рН промивних стічних вод в межах 9,8-10,2 проводиться у перегородчастому змішувачі-реакторі.

Основою контурів регулювання рН у перегородчастому та механічному змішувачах-реакторах є промисловий контролер, який обробляє сигнал, що надходить з давачів рН та нормуючих перетворювачів, створює за ПІД-законом регулювання керуючу дію для кожного з контурів і передає його



на відповідний виконавчий механізм, тобто на насос-дозатор. Нормуючі перетворювачі виконують функцію зміни ненормованого сигналу з давача рН в уніфікований величиною 4-20 мА. Регулювання за ПД-законом дозволяє значно точніше досягати та підтримувати необхідне значення активної реакції за короткі проміжки часу в проточних і непроточних умовах при коливаннях вихідних значень рН середовища. Робота промислового контролера відбувається за спеціально розробленою програмою, яка надає можливість керування як насосами-дозаторами, так і мішалкою в механічному змішувачі-реакторі в залежності від прийнятого процесу дозування реагентів.

Рекомендована комплексна технологічна схема очищення промивних металовмісних багатокомпонентних стічних вод [172] з системою автоматизованого регулювання рН та Eh представлена на рис. 6.2.

Ціаністі цинкові або нікелеві стічні води виділяються окремим потоком і періодично накопичуються в механічному змішувачі-реакторі непроточного типу (8), куди ступінчасто дозуються луг та окисник для регулювання рН та Eh з метою окислення ціанідів. Хромові стічні води також виділяються окремим потоком і періодично накопичуються в механічному змішувачі-реакторі непроточного типу (8), куди ступінчасто дозуються кислота та відновник для регулювання рН та Eh з метою відновлення хрому(VI) в хром(III).

Після цього оброблені стічні води скидаються об'єднуються з іншими кислотно-лужними промивними стічними водами і направляються в усереднювач-накопичувач (2). Попередньо потік суміші промивних стічних вод проходить через трубчастий реактор-змішувач (1), де протікає попереднє (грубе) регулювання рН до величини 3,5-4,0 додаванням NaOH за допомогою насоса-дозатора (10). Далі насосом (3) вода поступає в перегородчастий реактор-змішувач (4), в який послідовно дозуються коагулянт насосом-дозатором (11), розчин NaOH насосом-дозатором (10) для точного регулювання рН, а також флокулянт насосом-дозатором (12). Потім вода

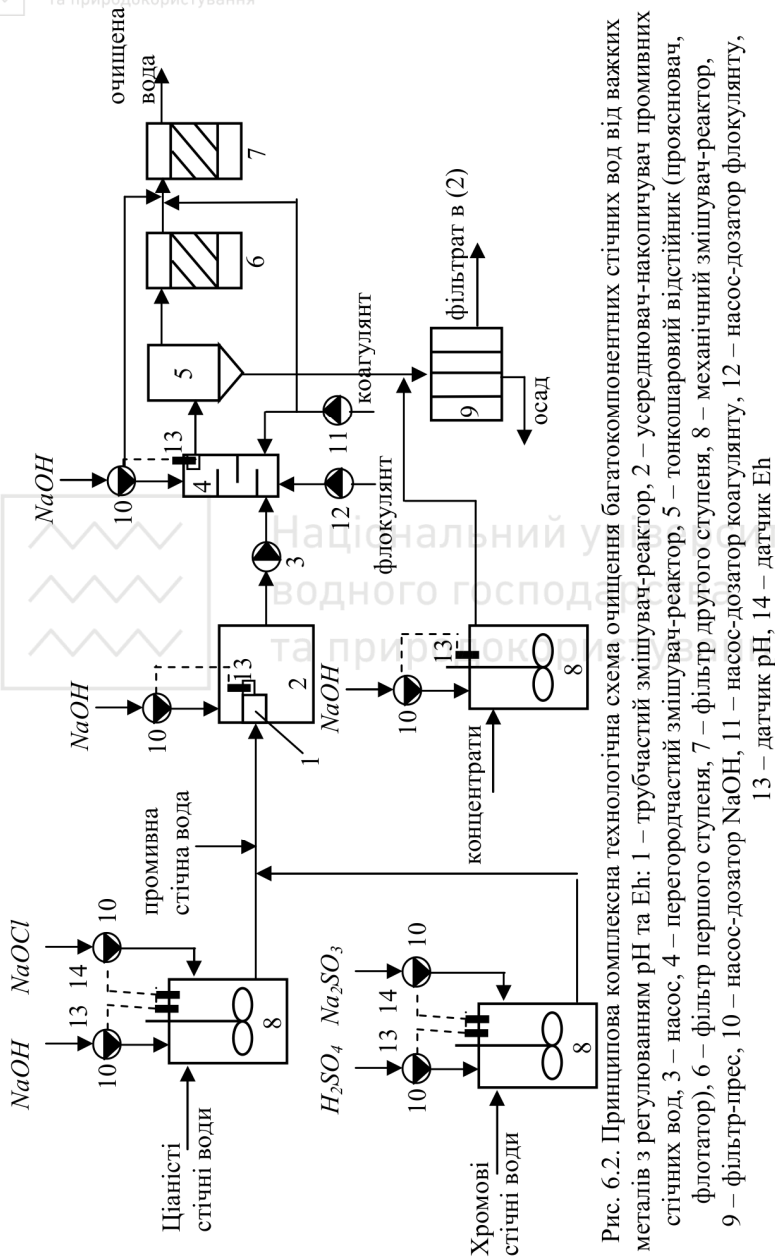


Рис. 6.2. Принципова комплексна технологічна схема очищення багатокomпонентних стічних вод від важких металів з регулюванням рН та Eh: 1 – трубчастий змішувач-реактор, 2 – усереднювач-накопичувач промивних стічних вод, 3 – насос, 4 – перегордчастий змішувач-реактор, 5 – тонкошаровий відстійник (прояснювач, флотатор), 6 – фільтр першого ступеня, 7 – фільтр другого ступеня, 8 – механічний змішувач-реактор, 9 – фільтр-прес, 10 – насос-дозатор NaOH, 11 – насос-дозатор коагулянту, 12 – насос-дозатор флокулянту,



подається у тонкошаровий відстійник (прояснювач або флотатор) (5), де відбувається осадження утворених малорозчинних сполук важких металів.

Далі стічна вода поступає на пінополістирольні фільтри першого (6) та другого (7) ступенів, де проходить кінцеве прояснення стічної води. При необхідності після фільтра першого ступеня у прояснену воду додається коагулянт. Після фільтра другого ступеня чиста вода скидається у каналізацію.

Застосування розробленої системи автоматизованого регулювання параметрів води в технологічній схемі очищення промивних металовмісних багатокомпонентних стічних вод дозволяє забезпечити високу точність заданих параметрів і, як наслідок, необхідний ступінь вилучення важких металів при мінімальних витратах хімічних реагентів, що підтверджується дотриманням встановлених вимог щодо важких металів та аніонного складу водної фази (табл. 6.1).

Таблиця 6.1

Показники очищення стічних вод виробництва підшипників ковзання [173]

Показник	Одиниця виміру	Концентрація забруднюючих речовин		
		Вихідна стічна вода	Вимоги до очищеної води	Очищена стічна вода
pH	Од.	2,0-10,0	6,5-9,0	6,5-9,0
Олово	Мг/дм ³	-	0,2	менше 0,1
Мідь	Мг/дм ³	4,5	0,08	0,058-0,07
Нікель	Мг/дм ³	106	0,095	0,043-0,062
Залізо загальне	Мг/дм ³	-	2,5	0,3-0,8
Свинець	Мг/дм ³	168	0,03	0,025-0,03
Цинк	Мг/дм ³	-	0,068	менше 0,05
СПАР	Мг/дм ³	11.2	7,69	6.5
Сульфати	Мг/дм ³	121	270	105-120
Хлориди	Мг/дм ³	21	350	56-69

Розроблена система автоматизованого регулювання pH в технологічній схемі очищення промивних металовмісних багатокомпонентних стоків від виробництв гальваніки та



друкованих плат впроваджена на Мелітопольському заводі з виробництва підшипників ковзання, Київському ДНВП „Електронмаш” та на інших підприємствах України, Чехії, Словаччини (рис. 6.3).

Особливістю технологічних схем очищення є блочно-модульне компонування водоочисних споруд (рис. 6.4).



Рис. 6.3. Очисні споруди очищення стічних вод виробництв гальваніки та друкованих плат на ДНВП „Електронмаш” (м. Київ)

Виробничі дослідження технологічних схем очищення, а також спостереження за їх роботою на протязі 4-8 років показали, що вони забезпечують потрібну якість очищеної води (табл. 6.2). Як видно з таблиці, незалежно від коливань концентрацій важких металів у вихідній стічній воді застосування системи автоматизованого дозування реагентів забезпечує в очищеній воді вміст іонів кольорових металів в середньому у межах $0.01-0.05 \text{ мг/дм}^3$, підвищуючи ступінь вилучення металів в середньому у 5-10 разів у порівнянні із ступенем очищення із використанням ручного дозування реагентів.



Рис. 6.4. Блочно-модульна установка для очищення металовмісних стічних вод гальванічного виробництва заводу ZOS, м. Зволєн (Словаччина)

Таблиця 6.2
Усереднені виробничі дані очищення стічних вод гальванічних виробництв

Показник	Од. виміру	Вихідна стічна вода	Очищена вода	
			Після фільтру 1 ступеня	Після фільтру 2 ст. з уведенням реагентів
pH	Од.	3,5-7,5	9,8-10,2	9,0-10,0
Мідь	Мг/дм ³	70-190	0,3-0,5	0,01-0,1
Хром(III)	Мг/дм ³	60-400	0,2-0,3	0,02-0,08
Хром(VI)	Мг/дм ³	15-300	<0,05	<0,01
Нікель	Мг/дм ³	30-165	0,4-0,8	0,01-0,05
Цинк	Мг/дм ³	20-230	0,3-0,65	0,01-0,08
Залізо	Мг/дм ³	200-9000	0,6-1,2	0,1-0,3
Нафтопродукти	Мг/дм ³	10-40	1-2	0,5-0,8
ХПК	Мг O ₂ /дм ³	45-500	18-200	12-160
Завись	Мг/дм ³	40-350	5-8	3-5



6.2. Концентровані металовмісні стічні води

Концентровані або відпрацьовані металовмісні розчини (концентрати) утворюються одночасно з промивними стічними водами. Вони мають невеликі об'єми, але високі концентрації компонентів. Об'єми таких залпових скидів коливаються від 0,2-0,5 до 1-2 м³ та вище. Їх характерною особливістю є наявність у складі переважно основного компоненту. Концентрати можуть дозуватись у загальний потік промивних вод. Однак таке дозування або залповий скид призводить до порушення роботи очисних споруд технологічної схеми промивних вод. Тому концентровані розчини у більшості випадків очищаються окремо від промивних вод (рис. 6.5).

Концентрати збираються у окремих ємкостях (1, 2, 3) по категоріях, наприклад, кисло-лужні, органічні, хромові тощо. По мірі накопичення різні категорії розчинів насосом (10) періодично направляються у механічний змішувач-реактор (11) при включеній мішалці. Різні категорії розчинів подаються у змішувач-реактор в різних пропорціях таким чином, що б забезпечити найбільш високе значення рН з метою мінімізації використання хімічних реагентів для осадження важких металів. Далі у змішувач-реактор (11) за допомогою насосів-дозаторів (7, 8) із ємкостей (4, 5) додаються необхідні реагенти, зокрема коагулянт, сульфід натрію або інший спеціальний реагент для осадження важких металів. Після цього для підтримки необхідного значення рН або при необхідності осадження важких металів у вигляді гідроксидів у змішувач-реактор (11) із ємкості (6) за допомогою насоса-дозатора (9) дозується розчин їдкого натрію. Дозування цього реагенту проводиться покроково в залежності від показників датчика рН-метра (12), встановленого у змішувачі-реакторі (11).

Особливістю дозування є те, що верхні значення рН, до яких додається луг спочатку встановлюється вище заданих нормативних величин, а потім встановлюються більш низькі значення з поступовим наближенням до заданих величин рН. Після додавання деякої порції їдкого натрію до встановленого



значення рН дозування реагенту припиняють і продовжують перемішування.

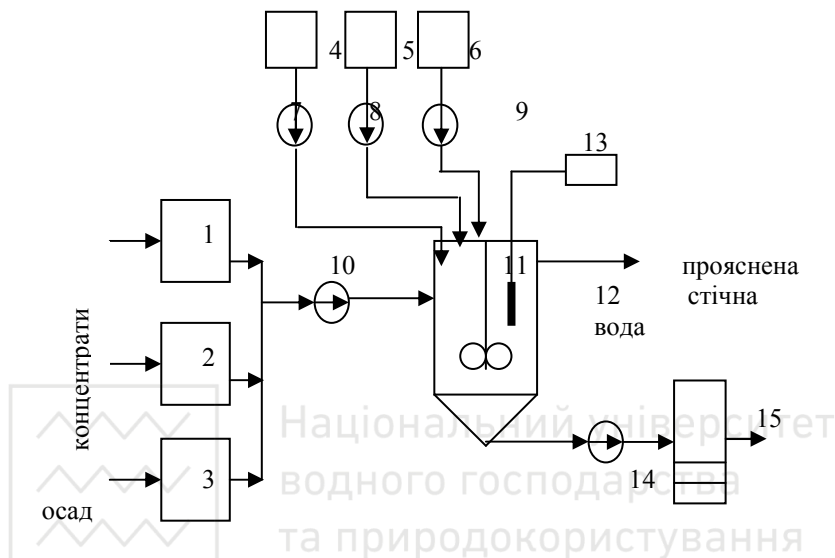


Рис. 6.5. Технологічна схема обробки концентрованих металовмісних розчинів з регулюванням рН: 1,2,3 – збірні ємкості для концентратів; 4,5 – ємкості для приготування розчинів реагентів; 6 – ємкість для приготування розчину їдкого натрію; 7,8,9 – насоси-дозатори реагентів; 10 – насос для подачі концентратів; 11 – непроточний механічний змішувач-ректор-відстійник; 12 – датчик рН (і/або Eh); 13 – промисловий контролер; 14 – насос для осаду; 15 – фільтр-прес для зневоднення осаду

У зв'язку із високою концентрацією важких металів, значною тривалістю хімічної реакції утворення малорозчинних сполук важких металів, великим об'ємом змішувача-ректора рН суміші концентратів поступово знижується. При досягненні заданої нижньої границі величини рН суміші знову включається дозування їдкого натрію. Нижнє значення рН встановлюється постійним на 1,0-1,5 одиниці нижче нормативних заданих величин. Покрокове дозування підлужувального реагенту продовжується до тих пір, поки рН суміші не стабілізується у



заданих межах, які відповідають повноті протікання хімічної реакції осадження важких металів.

Для регулювання рН під час осадження важких металів рекомендується система автоматизованого керування технологічним процесом на базі адаптивної системи з використанням регулятора на основі нечіткої логіки [174].

Оскільки концентрати вміщують високу кількість важких металів, то у змішувачі-реакторі майже у всьому об'ємі утворюється суцільна маса осаду, який після закінчення хімічної реакції насосом (14) направляється у на зневоднення на фільтр-прес (15). В тому випадку, якщо концентрація важких металів відносно невисока і осаду утворюється не більше 50-70% від об'єму змішувача-реактора, то утворена маса спочатку витримується без перемішування для розподілу твердої та рідкої фаз, а потім прояснена вода скидається в голову споруд для очищення з промивними водами, а осад направляється на зневоднення.

Дозування їдкого натрію проводиться автоматизовано за системою, яка дозволяє наблизитись до рН не перевищуючи задане значення, оскільки можливе вторинне розчинення осаду важких металів і використання кислоти для його зниження, що порушує технологію очищення.

Розроблена система автоматизованого регулювання рН з використанням ПД-регуляторів для обробки концентрованих стоків дозволяє знизити кількість використаних хімічних реагентів та тривалість обробки стоків, вести безперервний контроль за ходом хімічної реакції, виключити пере регулювання рН. Розроблена система впроваджена в технологічній схемі очищення концентратів металовмісних багатокомпонентних стоків на Мелітопольському МЗПК (рис. 6.6) та на ряді інших підприємств паралельно з очисними спорудами для промивних стічних вод.

В останні роки в Україні почалося розвиватися виробництво глутарової, бурштинової й адипінової кислот, іменованих нижчими дикарбоновими кислотами (НДК). В результаті утворюються концентровані стічні води, які мають високі вміст токсичних домішок (табл. 6.3).



Рис. 6.6. Механічний комбінований відстійник-змішувач-реактор у непроточній технологічній схемі очищення концентратів на Мелітопольському МЗПК

Характерною особливістю стоків є високий вміст нітратів, велика кількість складних високомолекулярних органічних сполук, схильних до комплексоутворення, значні концентрації іонів міді і ванадію різного ступеня окислення. Стічні води мають сильноокислу реакцію, інтенсивний зелено-коричневий відтінок і характерний запах.

Найбільш простим і надійним методом очищення стічних вод від іонів міді є осадження лугами. Вказується, що найбільш повне осадження міді відбувається при початкових значеннях рН від 8 до 10 [28; 80].

Більш суперечливими є дані по осадженню іонів ванадію. В [79] вказується, що при збільшенні рН іони ванадію можуть переходити в форму нейтральних молекул виду $V_2O_5 \cdot nH_2O$ і утворювати нерозчинні сполуки. При цьому ванадій може випадати в осад, однак на його утворення великий вплив має присутність ванадію (IV), що гальмує осадотворення. Максимальне випадіння осаду ванадію (IV) спостерігається при



pH 7-9, в той час як ванадій (V) випадає в осад при більш низьких pH в межах 4-5 до залишкових концентрацій менше 0,1-0,3 мг/л. Для підвищення осадоутворення всі сполуки ванадію рекомендується переводити в п'ятивалентний стан окисленням повітрям, гіпохлоритом натрію та ін. Наявність заліза (III) в стічній воді в концентрації 1,5-2,0 мг на 1 мг ванадію (V) поліпшує процес осадження. В результаті очистку стічних вод від іонів міді і ванадію пропонується проводити в дві стадії. На першій при pH 4-5 осаджувати іони ванадію (V) у присутності іонів заліза(III), а на другій при pH біля 10-10,5 осаджувати іони міді.

Таблиця 6.3

Склад стічних вод виробництва НДК

№ з/п	Вид стічної води	Склад	Кількість
1	Стоки від регенерації катіонітових фільтрів	Іон міді Іон ванадію Високомолекулярні сполуки Азотна кислота	До 6,5 г/л До 1,5 г/л До 300 мг/л До 10-15%
2	Стоки від відмивання катіоніту	Іон міді Іон ванадію Азотна кислота	150-300 мг/л 50-120 мг/л 1-3%

Досліди по очищенню стічних вод шляхом осадження іонів міді і ванадію складались з трьох етапів. На першому досліджувалось осадження міді і ванадію їдким натрієм із штучно приготовлених водних розчинів, отриманих розчиненням азотнокислої міді і п'ятиокису ванадію в азотній кислоті. Результати досліджень показали, що при підвищенні pH від 4 до 11 ванадій (V) осаду не утворює. Розчин залишається прозорим і змінює колір від синьо-зеленого до жовто-оранжевого. Іони міді при вихідній концентрації 1000 мг/л осаджуються при pH 10-10,7 до 0,1-0,5 мг/л. При використанні для співосадження і сорбції ванадію (V) сірчаноокислих і хлоридних солей заліза (III) вилучення його залежить від pH розчину і дози сорбенту. При вивченні процесу очищення розчин залізного реагенту вводився безпосередньо в кислі



розчини. Найбільш оптимальне значення рН для осадження ванадію(V) знаходиться у межах 4,0-6,0. При початковій концентрації ванадію 2000 мг/л його залишкові значення склали 0,1-1,2 мг/л. Високі значення відповідають співвідношенню іонів заліза (III) і ванадію (V), як 0,5:1, нижні – 2:1 (табл. 6.4).

Таблиця 6.4

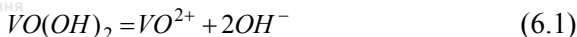
Залежність залишкової концентрації іонів ванадію у модельних розчинах від співвідношення іонів заліза і ванадію при різних рН середовища

Співвідно- шення іонів залізо/ванадій	Величина підлужування розчину							
	11,7	10,2	8,3	6,2	5,2	4,6	4,2	3,0
0,5 : 1	60	48	25	1,2	1,1	-	1.15	3,1
1 : 1	42	38	22	0,8	0,5	0,48	0,88	2,1
2 : 1	36	31	18	0,32	0,52	0,14	0,12	-

При введенні реагенту після нейтралізації розчину лугом до рН 3-7 ступінь осадження ванадію знижувалася і складала 3,3-5,7 мг/л.

Лабораторні дослідження з очищення реальних стічних вод, що містять іони міді від 2600 до 3800 мг/л і іони ванадію від 800 до 1300 мг/л, проведені на другому етапі, показали істотні відмінності від наведених вище результатів [182]. Так, при підвищенні величини рН стоку до 4,0-4,2, що рекомендується в [79], залишкова концентрація ванадію склала 50-70 мг/л, а при рН 10-10,5, що рекомендується в [80], концентрація міді склала 10-12 мг/л. В зв'язку з цим був зроблений розрахунок рН осадження іонів міді і ванадію виходячи з добутку розчинності відповідних гідроксидних сполук. Оскільки катіонітовий фільтр затримує тільки катіони металів, то передбачалося утворення у воді при підлужуванні сполук $\text{Cu}(\text{OH})_2$ і $\text{VO}(\text{OH})_2$. Добуток розчинності (ДР) $\text{Cu}(\text{OH})_2 = 2,2 \cdot 10^{-20}$, $\text{VO}(\text{OH})_2 = 7,4 \cdot 10^{-23}$ [100].

Сполука $\text{VO}(\text{OH})_2$ розпадається на іони по рівнянню:



Тоді добуток розчинності запишеться:

$$PP = [VO^{2+}] \cdot [OH^-]^2 \quad (6.2)$$

Прийнявши залишкову концентрацію іонів VO^{2+} менше 10^{-6} М, що відповідає концентрації іонів ванадію менше 0,05 мг/л, необхідна концентрація іонів OH^- при підлучуванні складе:

$$OH^- = \sqrt{\frac{PP}{VO^{2+}}} = \sqrt{\frac{7,4 \cdot 10^{-23}}{10^{-6}}} = 0,86 \cdot 10^{-8} \quad (6.3)$$

Звідси рН осадження іонів ванадію:

$$pOH = -\lg 0,86 \cdot 10^{-8} = 8,06 \quad \text{або} \quad (6.4)$$

відповідно, величина рН осадження іонів міді складає 7,17.

Дослідження, проведені для перевірки розрахункових рН осадження, показали, що найменша концентрація іонів ванадію знаходилася при рН 6,0-6,2, а для іонів міді біля 12,0-12,5 (табл. 6.5). Така відмінність розрахункової рН осадження міді від реальної вказує на значний вплив на ефект осадження органічних домішок.

Таблиця 6.5

Залежність усередненої залишкової концентрації іонів міді і ванадію в стічній воді від рН середовища

Метал	Величина рН стічної води									
	4,3	6,0	6,5	7,0	8,0	9,0	10,0	10,5	11,0	12,0
Ванадій	154	1,25	1,9	3,2	7,6	15,7	-	-	-	-
Мідь	-	120	75	13,3	12,2	12,0	9,2	7,0	6,3	5,0

В зв'язку з цим залишкова концентрація металів в значній мірі залежить від наявності в стічній воді високомолекулярних сполук (ВМС). Спільна присутність ВМС і іонів металів погіршувала ступінь очищення води. Якщо при попередньому вилученні ВМС за допомогою активного вугілля і оптимальних рН осадження концентрація ванадію складала 0,8-0,9 мг/л, міді 3-4 мг/л, то без вилучення ВМС – ванадію 3-5 мг/л, міді 9-11 мг/л. Введення залізного реагенту для співосадження і сорбції металів підвищує їхній ступінь осадження. Так, при



введенні реагенту в співвідношенні 1:1 по іонах заліза і ванадію концентрація останнього при рН 6,0-6,5 знижується до 0,8-0,9 мг/л, при співвідношенні 2:1 – до 0,3-0,6 мг/л, при співвідношенні (3-4) : 1 – до 0,1-0,3 мг/л. Використання для сорбції й осадження ванадію солі двовалентного заліза, що є відновником ванадію (V), дозволило поліпшити ефект осадження тільки на 10-15%.

Для підвищення ступеня вилучення міді з стічної води перед другою стадією підвищення рН в якості співосаджувача у воду вводили сіль тривалентного заліза. Найбільше ефективним виявилось співвідношення залізо / мідь у розчині 1:1. В цьому випадку залишкова концентрація іонів міді при рН 12-12,5 склала 1,5-3 мг/л.

Для більш глибокого осадження іонів міді після другої стадії, особливо при наявності ВМС в стічну воду добавляли сульфід натрію і деякі інші спеціальні осаджувачі. Додавання на третій стадії сульфиду натрію в кількості 10-15 мг на 1мг залишкової міді дозволило збільшити ступінь очищення по іонах ванадію на 15-25% і досягти концентрації міді 0,5-1,6 мг/л, а при попередньому вилученні ВМС навіть 0,1-0,3 мг/л. Використання — для доочищення спеціальних імпорتنих реагентів, таких як METALSORB ZT, TMT 15, REPLEX 864, PURIGAL P21, не показало їх істотних переваг перед сульфідом натрію.

На підставі проведених досліджень була розроблена триступінчата непроточно-проточна технологічна схема очищення стічних вод виробництва НДК, яка включала обробку стічних вод в комплексних спорудах: непроточних механічних змішувачах-реакторах-відстійниках з використанням автоматизованого дозування луку для ступінчастого регулювання рН. На першій стадії проводиться підвищення рН їдким натрієм до 6,0 і вилучення нерозчинних сполук ванадію і основної кількості міді; на другий – до рН 11,0-12,5 і вилучення нерозчинних сполук міді; на третій – введення розчину сульфиду натрію і вилучення сульфідів ванадію і міді. Перед першою і другою стадіями нейтралізації у воду дозується розчин хлориду або сульфату заліза. Для зневоднення осаду сполук ванадію і



міді були розроблені спеціальні пристрої - касетні нутч-фільтри, у яких об'єднуються два технологічні процеси: відділення осаду від води і його підсушування під вакуумом та фільтрування обробленої стічної води через пористі плівкові матеріали.

Для підвищення продуктивності станції по обробці осаду його зневоднення проводили надалі на фільтр-пресі з використанням спеціальних фільтруючих матеріалів. Продуктивність технологічної схеми різко збільшилася, вологість осаду досягла 70-75%.

Дана технологічна схема в якості локальної водоочисної станції була впроваджена на ДП "Укрбурштин". Виробнича експлуатація технологічної схеми показала, що в очищеній воді після фільтр-пресу та нутч-фільтру концентрація іонів ванадію складала 0,8-3,0 мг/л, міді 1-5 мг/л, а після пінополістирольного фільтру – ванадію 0,3-0,8 мг/л, міді 0,5-1,0 мг/л. Для більш глибокого вилучення з очищеної стічної води іонів міді і ванадію після пінополістирольного фільтру був встановлений катіонітовий фільтр з сульфовуглем. Досліди показали, що після катіонітового фільтру рН стічної води складала 7-9, концентрації міді і ванадію знижувались до 0,1-0,5 мг/л.

6.3. Очищення металовмісних стічних вод з комплексним регулюванням Eh та рН

В цьому випадку технологічна схема очищення металовмісних багатокомпонентних стічних вод повинна включати непроточні змішувачі-реактори та проточні споруди для відділення утвореного осаду важких металів. Для забезпечення потрібної величини Eh, необхідної швидкості процесу окислення-відновлення металовмісних домішок, зниження кількості хімічних реагентів необхідно застосовувати ступінчасте регулювання Eh та рН з покроковим досягненням необхідного значення Eh і підтримкою в необхідних межах величини рН, яка постійно змінюється в процесі окисно-відновного процесу.

Кількість непроточних змішувачів-реакторів приймається, як мінімум два. Стічна вода спочатку подається в



перший змішувач-реактор, куди після його заповнення дозуються необхідні реагенти для регулювання Eh та pH. Після закінчення реакції окислення-відновлення стічна вода безперервно направляється на проточні очисні споруди (наприклад, відстійники, флотатори, фільтри) для відділення утвореного осаду важких металів. Одночасно з подачею обробленої стічної води з першого змішувача-реактора переключасться подача вихідної стічної води у другий змішувач-реактор, куди у свою чергу дозуються хімічні реагенти. Після цього оброблена стічна вода з другого змішувача-реактора подається на проточні очисні споруди. Фактично технологічна схема очищення включає функціонування змішувачів-реакторів у періодичному непроточному режимі, а споруд для відділення осаду важких металів у постійно проточному режимі, тобто в цілому технологічна схема очищення працює у непроточно-проточному варіанті.

Зокрема, така технологічна схема очищення рекомендується для очищення ціаністих стічних вод. Для окислення ціанідів, які утворюють комплекси з важкими металами (цинком, нікелем, кадмієм тощо), найчастіше використовують хлорвмісні окисники, які мають найбільш високі значення Eh, зокрема хлорноватиста кислота та гіпохлорит натрію.

Оскільки окислення ціанідів необхідно проводити у лужному середовищі, в якому попереджається утворення надзвичайно токсичного хлорціану $CNCl$, що відбувається у кислому середовищі, то застосовується гіпохлорит натрію або хлорне вапно, які на відміну від інших окисників підلужують водне середовище. Окислення ціанідів найбільш розповсюдженим окисником - гіпохлоритом натрію проводиться при pH більше 10,5, при якому досягається значна швидкість реакції (3-5 хвилин).

Наявність у стічних водах аміаку, різних органічних сполук значно гальмує реакцію окислення, що не дозволяє вести контроль за реакцією по тривалості процесу.



Враховуючи багатокomпонентність складу ціаністих стічних вод, коливання складу домішок, необхідність гарантованого окислення ціанідів рекомендується технологія обробки таких стоків, в якій у непроточному режимі у стічну воду дозують луг для підвищення рН до потрібних значень і окисник (гіпохлорит натрію) для окислення ціанідів.

Система автоматизації процесу реагентного окислення домішок у багатокomпонентних стічних водах [176] включає вимірювання параметрів рН та Eh, формування керуючого сигналу для дозування у воду луку та окисника виконавчим механізмом, яке здійснюють на базі адаптивної системи автоматизованого регулювання з використанням регулятора на основі нечіткої логіки. Далі проводять, ступінчасте дозування реагентів, на кожному ступені якого на базі промислового контролера програмно задають необхідні параметри дозування спочатку луку для підвищення рН до величини, оптимальної для реакції окислення, а потім окисника для підвищення величин Eh до значення, необхідного для протікання реакції окислення. Потім проводять перемішування води з реагентами для окислення домішок з супутнім зниженням рН та Eh, при цьому на кожному ступені дозування окисника проводять до проміжних значень величини Eh з поступовим наближенням її до кінцевого значення, яке визначається окисно-відновним потенціалом окисника. Кожний ступінь наступного дозування луку та окисника починають після супутнього зниження величини рН на попередньому ступені до її граничного значення, яке визначається областю хімічної стабільності окисника.

Ступінчасте дозування реагентів і контроль величини рН та Eh середовища здійснюють у непроточних реакторах-змішувачах. Зокрема, спочатку у стічну воду дозують луг для підвищення величини рН до 10,5-10,8, після чого вводять гіпохлорит натрію для збільшення величини Eh до значень на 200-300 мВ більше, ніж вихідне значення. Після перемішування і стабілізації параметрів рН стічної води при окисленні дещо знижується. Далі у воду знову дозують луг для підвищення рН до 10,5-10,8, в результаті чого Eh знижується, і далі додають



окисник для підвищення Eh до 400-450 мВ з подальшим додаванням луку після стабілізації параметрів.

Далі ступінчасте додавання реагентів проводять до підвищення величини Eh до 600-700 мВ і потрібного кінцевого значення 800-900 мВ із стабілізацію параметрів. Кількість ступенів додавання реагентів приймають 4-5. Якщо Eh води на протязі 10-15 хвилин не знижується нижче +800-850 мВ, реакція окислення ціанідів вважається закінченою. Для гарантії окислення ціанідів після кінцевої стабілізації Eh проводиться хімічний або потенціометричний контроль наявності залишкового активного хлору, концентрація якого повинна бути не менше 2-3 мг/л.

Рекомендована технологічна схема очистки ціаністих стічних з автоматизованою системою дозування реагентів наведена на рис. 6.7.

Вихідна стічна вода, що вміщує важкі метали, подається в один із змішувачів-реакторів (1), в якому відбувається ступінчасте регулювання рН та Eh за допомогою реагентів $NaOH$ та $NaOCl$, що подаються насосами-дозаторами (4) відповідно з баків (2) та (3). У змішувачі-реакторі (1) протікає процес руйнування ціанідних комплексів з металами, окислення ціанідів і утворення гідроксидів важких металів у лужному середовищі. Після початку дозування реагентів у першій змішувач-реактор вихідна стічна вода направляється у другий змішувач-реактор. Далі оброблена вода із першого змішувача-реактора насосом (5) подається у відстійник (6) та фільтр (7) для вилучення гідроксидів важких металів. Обидва змішувачі-реактори працюють поперемінно у непроточному режимі.

Процес ступінчастого автоматизованого регулювання проводиться за допомогою промислового контролера (8), який в автоматизованому режимі обробляє отримані з датчиків рН (9) і Eh (10) дані та подає сигнал на дозування необхідної кількості реагентів до заданого значення рН і відповідних проміжних значень Eh в залежності від кількості вибраних циклів обробки води у змішувачі-реакторі. Контролер використовує ПІД-закон регулювання. Це дозволяє більш плавно та швидко регулювати рН та Eh, суттєво зменшити перерегулювання і за рахунок цього



оптимізувати витрату реагенту в залежності від вихідних показників якості стічної води. Крім того, контролер керує роботою механічних мішалок, насосів для подачі вихідної та перекачки обробленої стічної води, вентилів, що переключають подачу стічної води та розчинів реагентів у змішувачі-реактори і відстійник та випускають з нього осад.

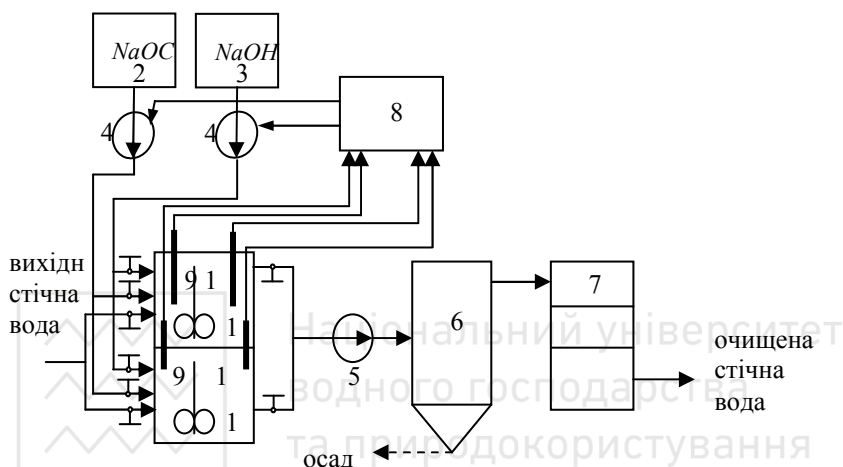


Рис. 6.7. Технологічна схема очищення ціанідних стічних вод з регулюванням pH та Eh: 1 – механічні реактори-змішувачі, 2 – вузол приготування розчину NaOCl , 3 – вузол приготування розчину NaOH , 4 – насоси-дозатори реагентів, 5 – насос, 6 – відстійник, 7 – фільтр, 8 – промисловий контролер, 9 – датчики pH, 10 – датчики Eh

Застосування розробленої системи автоматизованого регулювання pH та Eh в технологічній схемі очищення ціанідних стічних вод дозволяє мінімізувати кількість використаних реагентів, повністю автоматизувати процес окислення ціанідів у стічних водах і забезпечити надійність окислення незалежно від складу стічних вод та коливань концентрацій домішок. Рекомендації із застосування розробленої системи автоматизованого регулювання pH та Eh в технологічній схемі очищення ціанідних стічних вод передані для впровадження на ВАТ „Київський завод «Радар» та інші підприємства Словаччини, Білорусі (рис. 6.8)



Рис. 6.8. Змішувачі-реактори у непроточній технологічній схемі окислення ціаністих стічних вод за допомогою гіпохлориту натрію

Подібна непроточно-проточна технологічна схема може застосовуватись також для окислення інших домішок, зокрема фенолів та інших органічних домішок [178].

Так, при виробленні консервної жерсті сучасна технологія передбачає обробку листової сталі в розчині фенолсульфонової кислоти разом з одночасним нанесенням шару олова. При промивці водою та скиді концентратів утворюються багатокомпонентні стічні води, які вміщують іони двовалентного олова, фенолсульфонову кислоту, феноли, а також спеціальну добавку ENZA-6 (табл. 6.6).

Якщо олово можна досить легко висадити з стічних вод окисленням до олова(IV) та наступним підлужуванням або тільки підлужуванням, то наявність фенолу, фенолсульфонової кислоти та інших домішок при значних коливаннях концентрацій ускладнює технологію очищення стічних вод і не дозволяє вести якісний та кількісний контроль за процесом очищення. Це пояснюється тим, що основними компонентами стічної води є фенолсульфонова кислота і добавка ENZA-6, які перешкоджають окисненню фенолів, а також олово, для вилучення якого потрібно застосовувати інші технологічні



підходи. Тобто, окреме застосування існуючих технологій вилучення фенолів або олова при їх спільній присутності разом з фенолсульфоною кислотою не дозволяє успішно вирішити задачу очищення стічних вод від виробництва консервної жерсті. Ця проблема потребує комплексного підходу і розробки спеціальної технологічної схеми очищення таких багатокомпонентних стічних вод.

Таблиця 6.6

Склад фенолових стічних вод

Показник	Од. виміру	Концентрація	Ліміти
pH	од.	2,0-3.4	6.5-8.5
XПК	мг O ₂ /л	21600-14750	--
фенол	мг/л	187-18	0.2
олово (II)	мг/л	6930-230	0.5
добавка - ENZA-6	-	не визначається	--
фенолсульфонова кислота	мг/л	17980-1550	--

Найбільш вивченим методом деструкції фенолів, який рекомендують і вданий час, є його окислення за допомогою активного хлору, наприклад гіпохлоритом натрію [179]. В той же час, виділення газоподібного хлору на локальних очисних спорудах, що знаходяться безпосередньо у виробничому приміщенні оловування жерсті, наявність надлишку окисника в очищеній воді, необхідність гарантій забезпечення нешкідливих умов праці, привело до поставлення задачі подальшого удосконалення технології локальної очищення фенольних стічних вод.

В останні роки зросла цікавість до використання для окислення фенолів пероксиду водню, який є екологічно "чистим" окисником [180]. Окислення фенолів перексидом водню протікає по вільнорадикальному механізму у широкому діапазоні температур та концентрацій.

Витрата пероксиду водню складає 1-2 мг/мг фенолу при оптимальній величині pH стічної води 3-4, при якій окисно-відновний потенціал реагенту найвищий (+1,77 В). В той же час вказується, що в процесі реакції pH середовища зменшується,

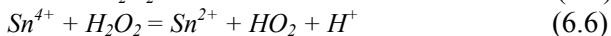
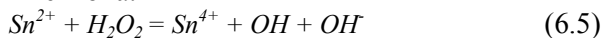


що приводить до різкого зниження швидкості реакції і неповного окислення проміжних продуктів руйнування фенолу.

Оскільки в розбавлених водних розчинах, до яких можна віднести стічні води, процес окислення сильно гальмується, то використовують каталізатори - іони перемінної валентності, такі як Fe^{2+} , Cu^{2+} , Mn^{2+} , Co^{3+} , Ag^{I+} . Оптимальне співвідношення фенол/каталізатор 100 : 1, але може бути меншим [95]. В основі каталітичної дії каталізаторів, в тому числі найбільш поширеного – заліза (II), відомого, як реактив Фентона, лежить утворення гідроксильних радикалів, які мають надзвичайно високий окисно-відновний потенціал (+2,80 В):

Лабораторні дослідження по окисненню фенолів пероксидом водню показали, що руйнування фенолів за допомогою одного пероксиду не дає очікуваних результатів. Потрібна якість очищення очищеної води досягається тільки при попередньому введенні каталізатора – іонів заліза(II). Однак застосування додаткового реагенту було практично неможливим в зв'язку з обмеженням виробничих площ і ускладненням технології очищення. Крім того, використання заліза(II) також утруднено через те, що при значних коливаннях вмісту фенолу у вихідній воді дозування каталізатора потрібно вести з постійною дозою, орієнтованою на найвищу концентрацію фенолу. При цьому надлишок каталізатора споживає значну кількість пероксиду водню при окисленні в залізо(III).

Оскільки олово(II) є також металом з перемінною валентністю, то були проведені досліді по використанню його в якості каталізатора. Каталітична дія олова(II), напевне, аналогічна реакції Фентона:



Проведені досліді показали позитивні результати (табл. 6.7). При цьому отримання потрібної концентрації олова(II) в стічній воді вимагало попереднього його часткового вилучення, оскільки надлишок олова призводив до значної перевитрати пероксиду водню. Для отримання потрібної концентрації металу вихідна вода згідно існуючій схемі підлужувалась тільки до рН 4,5-5,0, при якій частина іонів



олова залишалась в стічній воді і служила каталізатором при введенні пероксиду водню. Після відстоювання і вилучення осаду в стічну воду дозувався розчин пероксиду водню.

Таблиця 6.7
Результати лабораторних досліджень по окисленню фенолів
перексидом водню

Уведено заліза (II), мг/мг фенолів	Олово (II), мг/мг фенолів	H ₂ O ₂ , мл/л стічної води	Eh _{поч./} Eh _{кін} , mB	pH _{поч./} pH _{кін}	Темпе- ратура, °C	Кількість фенолів мг/л
0	26-41	53	560/180	6,2/1,26	21/47	76/2,1
10	24-68	26	260/190	6,3/2,14	22/44	58/5,26
10	23-81	29	560/290	6,3/1,19	21/49	58/0,28
10	28-103	31	560/510	6,3/1,10	23/46	64/0,16
0*	8-10	26	260/120	6,3/2,18	22/48	81/3,45
0*	8-10	29	560/280	6, 3/1,6	21/45	81/1,25
0*	8-10	29	560/280	6,3/1,6	21/45	81/1,25

Примітки: 1.* – окислення проведено після підлужування стічної води до pH 5.0 і вилучення осаду; 2. у чисельнику – вихідні значення, у знаменнику – в очищеній воді.

Лабораторні досліди показали, що в цьому випадку оптимальними параметрами очищення є: pH підлужування 5-6, pH окислення фенолів 3-4, кінцева величина Eh при окисленні +(560-480) mB, температура не вище 45-50°C. При більшій температурі спостерігався бурхливий розпад пероксиду водню з виділенням кисню, що приводило до зниження ступеня очищення води.

Для підтримки оптимальних параметрів очищення у виробничих умовах дозування реагентів проводилось ступінчасто шляхом автоматизації роботи дозаторів та управління процесом очищення за допомогою промислового контролера (рис. 6.9) [180].

В результаті досліджень була розроблена і впроваджена непроточно-проточна технологічна схема очищення стічної води із застосуванням непроточних змішувачів-реакторів-відстійників (рис. 6.10).

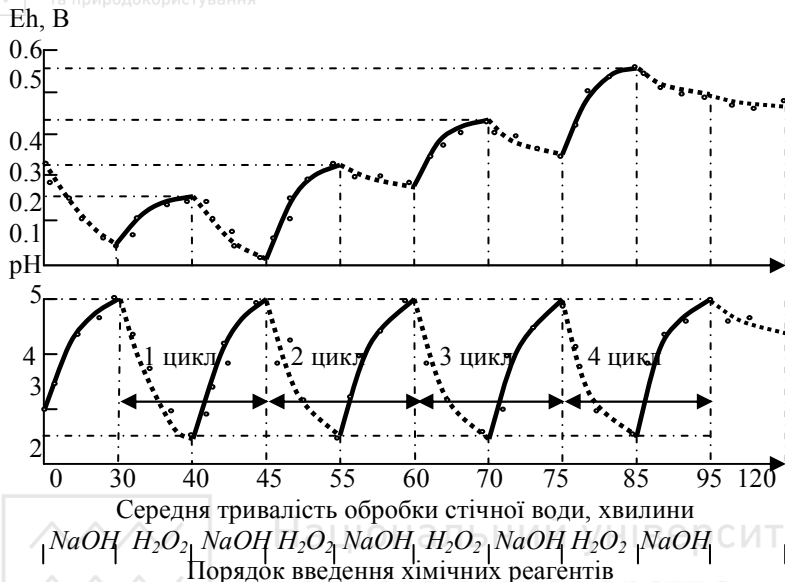


Рис. 6.9. Зміна величин Eh і pH стічної води при окисненні фенолових стічних пероксидом водню і регулюванням pH лугом (показники вихідної води: фенол 38 мг/л, ФСК 820 мг/л, олово 140 мг/л)

Вихідна вода з накопичувача (1) подається до реактора-відстійника (3) з механічною мішалкою, де підлучується їдким натрієм до pH 6-7 з додаванням флокулянту для осадження гідроксиду олова (II), і далі відстоюється. Осад з реактора випускається, зневоднюється на фільтр-пресі (9), а фільтрат повертається в накопичувач (1). В освітлену воду, що залишилась в реакторі (3) при сталому перемішуванні почергово дозується пероксид водню та луг.

На першому кроці дозується H_2O_2 до Eh +250 mB. В процесі реакції окислення фенолів активна реакція води знижується і при pH < 2,5 дозується NaOH для підвищення pH до 5-6. Потім знову дозується H_2O_2 до Eh +320 mB з наступним введенням після зниження pH їдкого натрію до потрібного значення pH. Далі цикл повторюється і наступні два кроки



дозування H_2O_2 проводяться відповідно до $Eh +440\text{ mV}$ та $Eh +560\text{ mV}$ з регулюванням величини pH води $NaOH$. В тому випадку, якщо Eh води на протязі 30 хвилин не знижується нижче $+480\text{ mV}$, реакція окислення вважається закінченою. Якщо Eh знижується нижче заданої величини, то останній цикл введення реагентів повторюється.

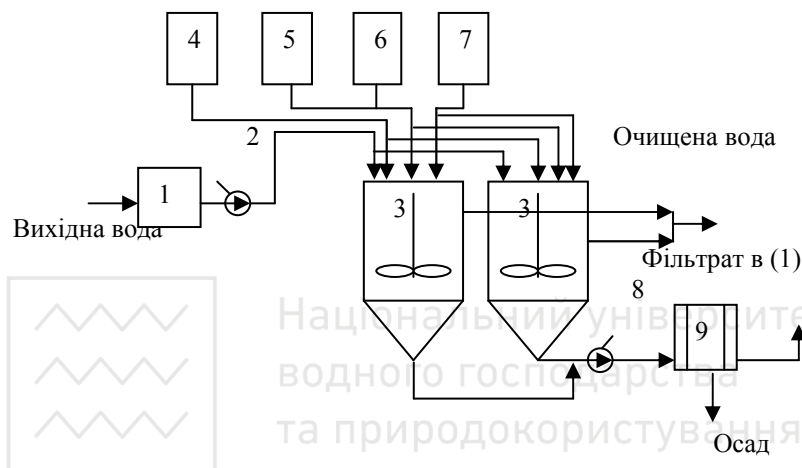


Рис. 6.10. Принципова технологічна схема очищення фенолових стічних вод від виробництва консервної жерсті: 1 – накопичувач; 2 – насос; 3 – непроточний реактор-відстійник, 4, 5 – баки H_2O_2 , 6 – бак $NaOH$, 7 – бак флокулянта, 8 – насос для осаду; 9 – фільтр-прес

Очищена стічна вода підлягає до $pH\ 6.5$ повторно відстоюється для вилучення гідроксидів олова і далі випускається у каналізацію. Застосування розробленої технології шляхом ступінчастого введення реагентів дало можливість отримати потрібну якість води, знизивши витрату перексиду водню на 30-40% порівняно з даними лабораторних дослідів і виключити з технологічної схеми використання кислоти і стороннього каталізатора.

Повністю автоматизована технологічна схема окислення фенолів від виробництва консервної жерсті шляхом ступінчастого введення окисників та луку з контролем за процесом окислення по величині pH та Eh із застосуванням



непроточних змішувачів-реакторів (рис. 6.11) була впроваджена на Кошицькому металургійному комбінаті та на американському концерні US Steel.

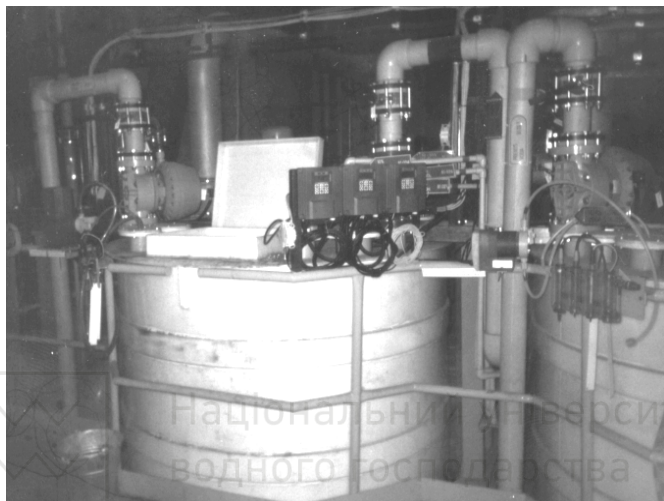


Рис. 6.11. Загальний вигляд реакторів з вторинними приладами для контролю рН та Eh у непроточній технологічній схемі знешкодження фенолових стічних вод від виробництва консервної жерсті на підприємстві US Steel

Особливо доцільним є застосування ступінчастого введення реагентів в умовах коливань концентрацій домішок. На кожному ступені у воду дозують спочатку окисник (відновник) для підвищення (зниження) величини Eh, а потім кислоту (луг) для регулювання величини рН. При цьому зміну Eh проводять до проміжних значень цієї величини з поступовим наближенням її до кінцевого значення, а зміну величини рН проводять до значення, необхідного для протікання хімічної реакції окислення-відновлення. Введення реагентів у воду проводять за допомогою системи автоматизованого керування технологічним процесом з використанням промислового контролера та пропорційно-інтегрально-диференціального закону регулювання [175].



Якщо необхідне підвищення точності регулювання величин рН та Eh при очищенні стічних вод від важких металів в умовах значних коливань концентрацій домішок та супутнього введення додаткових реагентів, то застосовують спосіб автоматизації що включає вимірювання рН та Eh, формування регулятором сигналу керування, подачу цього сигналу на виконавчий механізм дозування реагентів та ступінчасте дозування реагентів у воду [177].

На кожному ступені дозування на базі промислового контролера програмно задають необхідні параметри дозування спочатку кислоти (лугу) для зміни величини рН до значень, необхідних для протікання хімічної реакції окислення-відновлення, а потім окисника (відновника) для підвищення (зниження) величини Eh. При цьому зміну Eh проводять до проміжних значень цієї величини з поступовим наближенням її до кінцевого значення, яке визначається окисно-відновним потенціалом окисника (відновника) при заданому значенні рН. Кожний ступінь наступного дозування реагентів починають після стабілізації величини Eh на попередньому ступені дозування реагентів. Формування керуючого сигналу для дозування реагентів виконавчим механізмом здійснюють на базі адаптивної системи автоматизованого регулювання, в якій використовують регулятор на основі нечіткої логіки.

6.4. Каламутні металовмісні стічні води

Наявність в металовмісних стічних водах значної кількості зависі, особливо органічного походження, вкрай негативно впливає на вилучення важких металів. Під час утворення малорозчинних сполук важких металів завись знижує ефективність їх коагуляції, сприяє пептизації утвореного осаду, значно збільшує тривалість коагуляції і флокуляції та седиментації частинок.

До таких стічних вод можна віднести, зокрема, стічні води від виробництва кришталевих виробів. Стічні води утворюються в результаті мокрої механічної обробки кришталевого скла. Забруднюючими компонентами стічних вод



є дрібні механічні частинки скла і шліфувальних паст, в тому числі колоїдні, а також іони цинку і особливо токсичного свинцю, які можуть знаходитись у водній фазі у високих концентраціях у розчинному стані, а також частково у нерозчиненому стані (табл. 6.8).

Таблиця 6.8

Характеристика стічних вод виробництва кришталевого скла

Компонент	Одиниці виміру	Вихідна вода	Вимоги до очищеної води
pH	Од.	7,5-10,2	6,5-8,5
Завислі частинки	Мг/л	280-1800	30
Цинк	Мг/л	2,0-13,3	0,1
Свинець загальний	Мг/л	32-100	0,1
Свинець розчинений	Мг/л	9,5-5,8	-
Мінералізація	Мг/л	320-470	1000

Стічна вода має сірувато-біле забарвлення і практично не відстоюється на протязі декількох діб. Застосування звичайного фільтрування не привело до потрібної якості води через проскакування колоїдних частинок цинку і особливо свинцю через фільтр. Виходячи з досить жорстких вимог до очищеної води основними задачами очищення було не тільки її освітлення, а також глибоке вилучення цинку та особливо токсичного домішку – свинцю і отримання ліміту по pH очищеної води в межах 6,5-8,5.

В існуючих технологічних схемах очищення подібних стічних вод рекомендується проводити осадження цинку у вигляді гідроксидів або сульфідів, а свинцю – у вигляді основного карбонату або сульфіду з наступним відділенням малорозчинних сполук металів. В зв'язку з різними pH повного осадження цих металів (цинк – 8,5; свинець – 9,3) і амфотерністю цинку, значною розчинністю гідроксиду свинцю ($S=1,0-0,95$ мг/л) звичайне підлучування стічної води не могло бути використано у технологічному процесі очищення. Крім того, як було показано раніше осадження цинку та свинцю у



вигляді сульфідів та карбонатів не дозволяє досягти глибокого вилучення цих металів.

Виходячи з проведених раніше досліджень по доочищенню стічної води від важких металів, для проведення порівняльних лабораторних дослідів по очищенню води було запропоновано такі напрямки: осадження у вигляді гідроксидів, сульфідів, карбонатів і застосування для співосадження коагулянтів (солей алюмінію і тривалентного заліза) [159].

Як показали результати дослідів (табл. 6.9), застосування сульфиду приводило до появи в стічній воді темних колоїдних кристалів, які не коагулювали і легко проходили через фільтр.

В очищеній стічній воді концентрація цинку знижувалась до 1,5-2,0 мг/л, свинцю практично не змінювалась. Додаткова флокуляція стічної води різними типами флокулянтів мало впливала на коагуляцію частинок.

При використанні разом з Na_2S коагулянту $Fe_2(SO_4)_3$ розчин темнів, в стічній воді протікала конкурентна реакція утворення великої кількості колоїдних частинок сульфиду заліза, що приводило до неможливості осадження цинку та свинцю. При введенні в стічну воду карбонату натрію з метою осадження свинцю у вигляді основного карбонату якість очищеної води також була низькою. Тобто, результати по очищенню стічної води від іонів важких металів, отримані в реальних умовах, повністю підтвердили висновки раніше проведених досліджень на основі модельних розчинів.

Використання технологій глибокого вилучення іонів важких металів, які були отримані в [97], дозволило досягти більш істотного зниження концентрацій цинку та свинцю. Так, при застосуванні сульфиду разом з коагулянтом $Al_2(SO_4)_3$, який не утворює з сульфідом нерозчинних сполук, якість очищеної води різко підвищилась. Однак найбільш простішою і надійнішою виявилась технологія співосадження іонів цинку та свинцю за допомогою коагулянтів $Fe_2(SO_4)_3$ та $Al_2(SO_4)_3$. При їх окремому застосуванні значної різниці в якості очищеної води не спостерігалось. При дозах коагулянту 30-50 мг/л після очищення концентрація цинку складала 0,01-0,03 мг/л, розчиненого свинцю 0,007-0,018 мг/л.



Таблиця 6.9

Результати лабораторних дослідів по очищенню стічної води

Технологія обробки води	Показники якості води				
	pH, од	Цинк, мг/л	Свинець (заг), мг/л	Свинець (розч), мг/л	Завись, мг/л
Фільтрування	9,49/9,33	13,26 /0,537	42,24/ 9,443	9,49/3,657	364/34
Na_2S^{+} флокулянт	7,53/8,51	13,26/ 1,64	42,24/ 40,25	9,49/10,15	280/96
Na_2S^{+} флокулянт	8,65/9,44	12,12/ 1,88	40,62/ 37,71	5,84/7,25	349/88
Na_2S^{+} $Fe_2(SO_4)_3^{+}$ флокулянт	9,33/8,2	Не виз нача- ється	Не визнача- ється	Не визнача- ється	349/56
$*Na_2S^{+}$ $Al_2(SO_4)_3^{+}$ флокулянт	9,12/7,9	0,54/ 0,0428	9,43/ 0,007	3,67/ 0,0048	34/13
$*Na_2CO_3^{+}$ флокулянт	9,12/8,27	0,54/ 0,28	9,43/ 8,56	3,67/ 3,43	34/25
$*Na_2CO_3^{-+}$ $Fe_2(SO_4)_3^{+}$ флокулянт	9,12/8,47	0,54/ 0,008	9,43/ 0,0063	3,67/ 0,0038	34/8
$Fe_2(SO_4)_3^{+}$ флокулянт	9,12/8,3	0,54/ 0,01	9,43/ 0,028	3,67/ 0,0069	34/9
$*Al_2(SO_4)_3^{+}$ флокулянт	9,49/8,1	0,54/ 0,026	9,43/ 0,0538	3,67/ 0,0179	34/7

Примітки: 1 – вода після обробки фільтрувалась; 2 – * – вода попередньо фільтрувалась

Більші концентрації металів відповідали використанню алюмінієвого коагулянту. Застосування залізного коагулянту мало перевагу над алюмінієвим, оскільки при використанні останнього в стічній воді утворювалась деяка кількість мілких пластівців, які погано седиментувались навіть при додаванні флокулянтів. Це приводило до збільшення тривалості відстоювання води, збільшенні об'єму та вологості осаду. Оптимальним pH застосування залізного коагулянту були значення 8,2-8,5, при яких утворювались крупні пластівці гідроксиду заліза(III), що швидко осідали.



На підставі результатів дослідів та враховуючи значну нерівномірність скиду стоків була розроблена непроточно-проточна технологічна схема очищення стічних вод від виробництва кришталевих виробів продуктивністю $1 \text{ м}^3/\text{год}$ з використанням дозування реагентів для регулювання величини рН (рис. 6.12). Схема включає відстоювання стічної води в непроточній комбінованій очисній споруді (реактор-змішувач-відстійник) і двоступеневе фільтрування з проміжним введенням коагулянту.

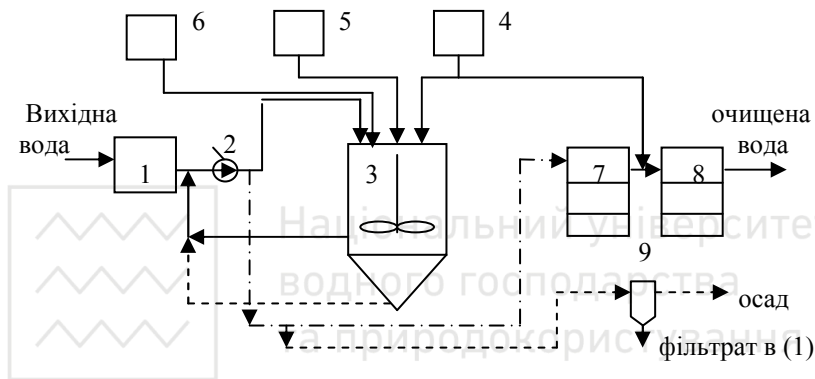


Рис. 6.12. Принципова технологічна схема очищення стічних вод виробництва кришталевих виробів: 1 – накопичувач, 2 – насос, 3 – непроточний змішувач-реактор-відстійник, 4 – бак $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, 5 – бак NaOH , 6 – бак флокулянту, 7 – фільтр 1 ступеня, 8 – фільтр 2 ступеня, 9 – фільтрувальний мішок для осаду

Підلужування води проводять за допомогою системи автоматизованого керування технологічним процесом з використанням промислового контролера та пропорційного закону регулювання для попереднього підлужування і пропорційно-інтегрально-диференціального закону регулювання для підлужування до рН осадження металів [175].

Стічна вода з накопичувача (1) подається в реактор-відстійник (3), куди по заданій автоматизованій програмі при постійному перемішуванні послідовно подаються залізний коагулянт, луг до рН 8,2-8,5 і флокулянт. Після введення реагентів мішалка виключається і протікає процес осадження



пластівців малорозчинних сполук металів. Після цього включається насос (2) і з постійною витратою освітлена вода подається на фільтр першого ступеня (7) і далі для глибокого вилучення зависі на фільтр другого ступеня (8). Перед фільтром другого ступеня у воду дозується розчин коагулянту дозою 5-10 мг/л. Після зниження рівня води до рівня осаду подача води припиняється і проводиться переключення подачі осаду в спеціальні фільтруючі мішки (9). Фільтрат з мішків повертається на повторну обробку, а осад після зневоднення в мішках вивозиться.

Ця схема впроваджена на заводі з виробництва кришталевих виробів Sklarne (м. Полтав, Словаччина). Спостереження за експлуатацією розробленої технологічної схеми на протязі декількох років показала її високу надійність і потрібну якість очищеної стічної води по іонам цинку (в межах 0,08-0,01 мг/л) та свинцю (в межах 0,03-0,06 мг/л).





СПИСОК ВИКОРИСТАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Яковлев С. В. Водоотводящие системы промышленных предприятий / С.В. Яковлев. – М. : Стройиздат, 1990. – 510 с.
2. Яковлев С. В. Обработка и утилизация осадков производственных сточных вод / С.В. Яковлев. – М. : "Химия", 1999. – 448 с.
3. Katalog vyrobku Barvy a laky / Praga, Uhrineves, 1983. – 490 s.
4. Филипчук В. Л. Очищення багатокomпонентних металомішуючих стічних вод промислових підприємств / В. Л. Филипчук. – Рівне : УДУВГП, 2004. – 232 с.
5. Гибкие автоматизированные гальванические линии: Справочник / [В. Д. Зубченко, В. М. Рогов и др.]; – М. : Машиностроение, 1989. – 672 с.
6. Берне Ф. Водочистка. Очистка сточных вод нефтепереработки. Подготовка водных систем охлаждения / Ф. Берне, Ж. Кордонье. – М. : Химия, 1997. – 280 с.
7. Косов В. И. Охрана и рациональное использование водных ресурсов. Охрана поверхностных вод: уч. пособие. Ч. 1. / В. И. Косов, В. Н. Иванов. – Тверь : Твер. гос. техн. ун-т, 1995. – 318 с.
8. Красавцев Г. Н. Рациональное использование и защита водных ресурсов в черной металлургии / Г. Н. Красавцев, Ю. М. Ильичев, А. И. Кашуба. – М. : Металлургия, 1989. – 288 с.
9. Смирнов Д. Н. Очистка сточных вод в процессах обработки металлов / Д. Н. Смирнов, В. Е. Генкин. – М. : Металлургия, 1989. – 224 с.
10. Мацнев А. И. Водоотведение на промышленных предприятиях / А. И. Мацнев. – Львов : "Вища школа", 1986. – 200 с.
11. Кульский Л. А. Теоретические основы и технология кондиционирования воды / Л. А. Кульский. – 3-е издание. – Киев : Наукова думка, 1980. – 564 с.
12. Запольський А. К. Фізико-хімічні основи технології і очищення стічних вод / [А. К. Запольський, І. М. Астрелін, Н. А. Мешкова-Клименко та ін.] Київ : – Видавництво „Лібра”, 2000. – 552 с.



13. Тимофеева С. С. Современное состояние технологии регенерации и утилизации металлов сточных вод гальванических производств // «Химия и технология воды». – 1990. – Т. 12, № 3. – С.237 – 245.
14. Алферова Л. А. Замкнутые системы водного хозяйства промышленных предприятий, комплексов, районов / Л. А. Алферова, А. П. Нечаев. – М.: СИ, 1984. – 272 с.
15. Волоцков Ф. П. Очистка и использование сточных вод гальванических производств / Ф. П. Волоцков. – М.: СИ, 1983. – 103 с.
16. Инженерная гальванотехника в приборостроении / Под.ред. А. М. Гинберг. – М.: «Машиностроение», 1977. – 512 с.
17. Найденко В. В. Анализ основных схем очистки сточных вод гальванопокровов / В. В. Найденко., Л. И. Губанов., Б. И. Кнохинов. – Л.: Сб. трудов ЛИСИ, 1986. – С.110–117.
18. Удаление металлов из сточных вод / Под. ред. Дж. К. Кушни. – М.: «Металлургия», 1987. – 175 с.
19. Алексеев В. Н. Количественный анализ / В. Н. Алексеев. – Изд.4-е, перераб. – М.: «Химия», 1972. – 504 с.
20. Зайцев О. С. Общая химия. Состояние веществ и химические реакции / О. С. Зайцев. – М.: «Химия», 1990. – 352 с.
21. Клячко Ю. А. Курс химического качественного анализа/ Ю. А. Клячко. – М.: Госхимиздат, 1960. – 450с.
22. Антропов Л. И. Теоретическая электрохимия / Учеб. для хим. – технолог. спец. вузов. – 4-е изд., перераб. и доп. – М.: Высшая школа, 1984. – 519 с.
23. Puerbaix M. Lectures onelectrochemical corrosion / M. Puerbaix. – NewYork–London, Plenum Press, 1973. – 487 p.
24. Pourbaix M. Thearodynamics of dilute aqueous solution with application to electrochemistry and corrosion / M. Pourbaix. – London, Edvard Arnold & Go, 1949. – 680 p.
25. Garrels R. Mineral equilibria. At low temputuere and pressue/ R. Garrels. – NewYork, Harper, 1960. – 461 p.
26. Шульц М. М. Окислительный потенциал / М. М. Шульц, А. М. Писаревский, И. П. Полозова. – Л.: "Химия", 1984. – 160 с.



27. Рогов В. М. Электрохимическая технология изменения свойств воды / В. М. Рогов., В. Л. Филипчук. – Львов : "Вища школа", 1989. – 121 с.
28. Василега М. Д. Окислювально-відновні реакції / М. Д. Василега. – 2-е вид., перероб. і доп. – Київ : Радянська школа, 1987. – 152 с.
29. Захарьевский М. С. Оксредметрия / М. С. Захарьевский. – Л.: Химия, 1967. – 120 с.
30. Оксредметрия. / Под ред. Б. П. Никольского и В. В. Пальчевского. – Л. : "Химия", 1975. – 304 с.
31. Чантурия В. А. Исследование роли энергетического состояния минералов и окислительно-восстановительных свойств водной фазы в процессе флотации : автореф. дис. на соискание науч. степени докт. техн. наук : спец. (05.15.08), „Обогащение полезных ископаемых” / В. А. Чантурия. – М. : Ин-т обогащения твердых горючих ископаемых, 1973. – 32 с.
32. Гордин И. В. Оптимизация химико-технологических систем очистки промышленных сточных вод / И. В. Гордин., Н. Б. Манусова., Д. Н. Смирнов. – Л. : Химия, 1977. – 176 с.
33. Дмитриев А. С. Ступенчатая система автоматического дозирования реагента по дискретному параметру управления / А. С. Дмитриев, В. Б. Чебанов. // Автоматизация и управление процессами очистки и транспорта воды. Труды ВНИИВОДГЕО. – М. : Изд. ВНИИВОДГЕО, 1988. – С. 32–36.
34. Золотова Е. Ф. Очистка воды от железа, фтора, марганца и сероводорода / Е. Ф. Золотова, Г. Ю. Асс. – М. : 1975. – 176 с.
35. Лайтинен Г. А. Химический анализ / Г. А. Лайтинен. – М. : «Химия», 1966. – 656 с.
36. Прохоров Г. А. Потенциометрический метод определения остаточного хлора в воде / Г. А. Прохоров, А. С. Шевчик. // Автоматизация и дозирование системы водоснабжения и водоотведения. Труды ВНИИВОДГЕО. – М. : Изд. ВНИИВОДГЕО, 1980. – С. 114–119.
37. Проскуряков В. А. Очистка сточных вод в химической промышленности / В. А. Проскуряков, Л. И. Шмидт. – Л. : "Химия", 1977. – 464 с..



38. Maly J. *Chemie a technologie vody*. / J. Maly, J. Mala. – Brno : NOEL 2000, 1996. – 200 s.
39. Живилова Л. М. Исследование возможности применения окислительно–восстановительного потенциала для характеристики агрессивности водной среды. / Л. М. Живилова, Л. Н. Назаренко. // "Теплоэнергетика", №12 – М. : "Энергия", 1977. – С. 65–69.
40. Некоторые вопросы термодинамики систем вода–корректирующие добавки / [Ю. А. Бланк, И. В. Пасечник, В. А. Кишневский. и др.]. // "Теплоэнергетика" – М. : "Энергия", 1978. – №9. – С.75 – 80.
41. Сирота А. М. Существует ли "интегральный показатель коррозионной агрессивности среды"? / А. М. Сирота // "Теплоэнергетика". – М. : "Энергия", 1979. – №10. – С. 64 – 68.
42. Латимер В. Окислительные состояния элементов и их потенциалы в водных растворах / В. Латимер. – М. : Изд-во иностранной литературы, 1954. – 453 с.
43. Линевич С. Н. Комплексная обработка и рациональное использование сероводородсодержащих природных и сточных вод / С. Н. Линевич. – М. : СИ, 1987. – 88 с.
44. Возная Н. Ф. Химия воды и микробиология / Н. Ф. Возная. – М. : "Высшая школа", 1967. – 363 с.
45. Кульский Л. А. Химия и микробиология воды. (Основы химической и биологической очистки воды) : учеб. для студ. вузов спец. « Водоснабжение и канализация» / Л. Б. Доливо–Добровольский, Л. А. Кульский, В. Ф. Накорчевская. – Киев : Вища школа, 1971. – 306 с.
46. United States Patent №3842000 Process for removal of ammonia from aqueous streams / G. Dawson, Battelle Development Corp. – Richland, Wash. Filed Oct. 7, 1971, Ser. No. 187,468 Int. Cl.
47. Pressly T. Amonia – nitrogen removal by Breakpoint chlorination / T. Pressly. – "Environ Sci. and Thechnol", №7 1972. – P.622–628.
48. United States Patent № 3732164 Nitrogen removopl from waste water by breakpoint chlorination / T. Pressly, D. Bishop. – Filed : Aug. 30, 1971 Appl. No. : 175,902.



49. Косновецкий Я. И. Гигиена доочистки сточных вод / Я. И. Косновецкий . – Киев, "Здоровье", 1977. – с.312.
50. Nogaj Richard J. Removing nitrogen from Waste water processes // J. Nogaj Richard . – 1973. – №5. – "Pollut, Eng." – P.31–33.
51. Лукиных Н. А. Методы доочистки сточных вод / Н. А. Лукиных . – М. : СИ, 1974. – 180 с.
52. Modern aspects of electrochemistry / Edited by J. O. M. Bockris and B. E. Conway. – London, Bulterworhs, 1964. – p. 329.
53. Nogaj Richard J. Removing nitrogen from Waste water processe / J. Richard Nogaj. – №5, 10. – 1973. – «Pollut, Eng». – P.31–33.
54. Воюцкий С. С. Курс коллоидной химии / С. С. Воюцкий. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – М. : «Химия», 1975. – 512 с.
55. Очистка и использование сточных вод в промышленном водоснабжении / [А. М. Когановский, Н. А. Клименко, О. М. Левченко, Р. М. Марутовский, И. Т. Рода.]. – М. : Химия, 1983. – 288 с.
56. Запольский А. К. Коагулянты и флокулянты в процессах очистки воды: Свойства. Получение. Применение. / А. К. Запольский, А. А. Баран – Л. : Химия, 1987. – 208 с.
57. Реми Г. Курс неорганической химии / Г. Реми. – Том II. – М. : "Мир", 1974. – 670 с.
58. Zacek L. Chemicke a technologickeprocesyupravyvod / L. Zacek. – Brno, NOEL 2000, 1999. – s. 239.
59. Гончарук В. В. Экологические аспекты современных технологий охраны водной среды / [В. В. Гончарук, А. П. Чернявская, В. Н. Жукинский, В. Ф. Скубченко и др.] – Національна академія наук України : Інститут коллоїдної хімії та хімії води ім. А. В. Думанського /. – Киев. Наукова думка, 2005. – 400 с.
60. Клячко В. А. Очистка природных и сточных вод / В. А. Клячко, И. Э. Апельцин. – М. : СИ, 1971. – 579 с.
61. Левин Г. М. Защита водоемов от загрязнений сточными водами предприятий черной металлургии / Г. М. Левин . – М. : «Металлургия», 1978. – 216 с.



62. Лифшиц О. В. Справочник по водоподготовке котельных установок малой мощности / О. В. Лифшиц. – М. : "Энергия", 1969. – 328 с.
63. Industrial water treatment practice / Edited by P.Hamer, J. Jackson, E. Thurston. – Published by Butter warths in association with Imperical Industreis Limired, 1961. – 476 p.
64. Спиридонова С. М. Исследование метода нейтрализации кислых железосодержащих сточных вод отходами цементного производства / С. М. Спиридонова, В. А. Радциг // Сб. науч. тр. Челябинского политех. ин-та. – 1975. – №171. – С. 30–42.
65. Фрог Б. Н. Водоподготовка / Б. Н. Фрог, А. П. Левченко. – М. : Издательство МГУ, 1996. – 680 с.
66. Справочник по свойствам и методам анализа и очистки воды / [Кульский Л. А., Гороновский И. Т., Когановский А. М. и др.] Киев : Наукова думка, 1980. – с. 1206.
67. Hahn F., Meier F. Uber die Behandlung von AbwassenausFilmkopieranstalten // Bd. 95. N 10. – 1971. – Chemer-Ztg. – P.467–471.
68. Кучеренко Д. И.оборотное водоснабжение системы охлаждения / Д. И. Кучеренко, В. А. Гладков. – М. : Стройиздат, 1980. – 168 с.
69. Maly J. Cisteni prumyslovych odpadnsch vod / J. Maly, P. Hlavinec. – Brno, NOEL 2000, 1996. – 255 s.
70. Рабинович В. А. Краткий химический справочник / В. А. Рабинович, З. Я. Хавин. – Л. : Химия, 1991. – 432 с.
71. Рыбаков Л. П. Применение окислителей и активированного угля в технологии очистки воды / Л. П. Рыбаков. // Водоснабжение и канализация. – 1976. – Вып. 2(33). – С. 3–74.
72. Селюков А.В. Применение экологически чистых окислителей для очистки сточных вод / А. В. Селюков, С. Н. Бурсова, А. И. Тринко. // Обзорная информация. – М. : ВНИИНТПИ, 1990. – №47. – с. 11.
73. Угай Я. А. Неорганическая химия / Я. А. Угай. – М. : "Высшая школа", 1989. – 455 с.
74. Химические свойства неорганических веществ: Учебн. пособие для вузов. – 2-е изд., испр. / Р. А. Лидин, В. А.



Молочко, Л. Л. Андреева. – Под ред. Р. А. Лидина. – М. : Химия, 1997. – 480с.

75. Окислители в технологии водообработки / [Шевченко М. А., Марченко П. В., Таран П. Н., Лизунов В.В.] – К. : Наук. думка, 1979. – 177 с.

76. Шевченко М. А. Очистка природных источных вод от пестицидов / М. А. Шевченко, П. Н. Таран, В. В. Гончарук. – Л. : "Химия", 1989. – 183 с.

77. Kunze R. Grundlagen der qualitativen und quantitativen Analyse. / R. Kunze, G. Schwedt. – Georg Thieme Verlag Stuttgart, New York, 1996. – 424 p.

78. Fajerwerg K. Wet oxidaition of phenol by hydrogen peroxide: the key role of pH on the catalytic behaviour of Fe–ZSM / K. Fajerwerg, J. Foussard. – Wat.Sci.Tech. – 1997. – Vol.35, No.4. – P.103–110.

79. Соколов Л. И. Ресурсосберегающие технологии в системах водного хозяйства промышленных предприятий / Л. И. Соколов. – М. : Изд-во ассоциации строительных вузов, 1997. – 254 с.

80. Мартынова О. И. Влияние кислорода и водорода на окислительно–восстановительный потенциал при температуре 250С / [О. И. Мартынова, В. А Мамет, Т. И. Петрова и др.] – "Теплоэнергетика". – М. : "Энергия", 1976. – №3. – С.53–56.

81. Лурье Ю. Ю. О возможности электрохимической очистки производственных сточных вод, содержащих одновременно соединения шестивалентного хрома и соли тяжелых металлов / Ю. Ю. Лурье, Н. И. Кобякова, В. Е. Генкин. – Труды ВНИИВОДГЕО – М : Изд. ВНИИВОДГЕО, 1978.– Вып. 71. – С. 30–32.

82. Николадзе Г. Н. Подготовка воды для питьевого и промышленного водоснабжения. / Г. Н. Николадзе, Д. М. Минц, А. А. Кастальский. – М. : "Высшая школа", 1984. – 368 с.

83. Яковлев С. В. Водоотводящие системы промышленных предприятий. / С. В. Яковлев. – М. : Стройиздат, 1990. – 511 с.

84. Генкин В. Е. Физико–химические методы очистки сточных вод гальванических покрытий. / В. Е. Генкин // Проектирование, экономика и организация производства в цехах металлопокрытий. – М. : МДНТП, 1973. – С. 170–176.



85. Кочетов Г. М. Разработка технологии очистки никельсодержащих сточных вод мелких производств / Г. М. Кочетов, В. Е. Терновцев // Коммунальное хозяйство городов: Научн.-техн. сб. – К. : Техника, 2006. – вып. 72. – С. 141–147.
86. Милованов Л. В. Методы химической очистки сточных вод. / Л. В. Милованов, Б. П. Краснов – М. : Недра, 1967. – 148 с.
87. Терновцев В. Е. Очистка промышленных сточных вод / В. Е. Терновцев, В. М. Пухачев. – К. : Будівельник, 1986. – 119 с.
88. Лурье Ю. Ю. Справочник по аналитической химии / Ю. Ю. Лурье. – М. : «Химия», 1971. – 454 с.
89. Бабко А. К. Количественный анализ / А. К. Бабко, И. В. Пятницкий. – М. : Высшая школа, 1968. – 495 с.
90. Пятницкий И. В. Теоретические основы аналитической химии / И. В. Пятницкий. – Киев : Вища школа, 1978. – 272 с.
91. Буткуте Э. Л. Применение ионообменных смол для очистки сточных вод / Э. Л. Буткуте. – Труды АНЛитССР. – серия Б.Т. 1976. – №2(93). – С. 103–109.
92. Лондонг Й. Очистка промышленных сточных вод / Й. Лондонг., К.-Х. Розенвинкель. – М. : Научные основы и технологии, 2012. – 376 с.
93. Висоцький С. П. Глибока очистка багатокomпонентних металомістких стічних вод із корегуванням мінерального складу / С. П. Висоцький, В. Л. Филипчук, Л. В. Филипчук. // Вісті Автомобільно-дорожнього інституту. – Вип. №2(9) – АДІ ДонНТУ : Горлівка, 2009. – С.240–247.
94. Баркалов В. С. Эффективный способ глубокой очистки кислых промышленных сточных вод от солей тяжелых металлов [В. С. Баркалов, А. М. Аришкевич, И. В. Васильева и др.] – Вопросы химии и химической технологии. – Днепропетровск : Изд-во УГХТУ, 2002. – №5. – С.166–168.
95. Бабенков Е. Д. Очистка воды коагулянтами / Е. Д. Бабенков. – М. : "Наука", 1977. – 355с.
96. Яковлев С. В. Обезвоживание осадков сточных вод металлообрабатывающей промышленности / С. В. Яковлев, В. И. Аксенов, Л. С. Волков. – М. : Стройиздат, 1984. – 96 с.



97. Филипчук В. Л. Глибоке очищення багатокomпонентних стічних вод від іонів важких металів / В.Л. Филипчук // Вопросы химии и химической технологии.– Днепропетровск : Изд-во УГХТУ, 2002. – №5. – С. 278–282.
98. Когановский А. М. Влияние коагуляции коллоидных гидроокисей алюминия и железа на изменение доступности их поверхности / А. М. Когановский // Коллоидный журнал. – 1951.– №4. – С. 283–288.
99. Филипчук В. Л. Доочистка металомістких стічних вод від іонів важких металів / В. Л. Филипчук // Вісник ТДТУ – Тернопіль, 2002. – Том 3, №3. – С. 139–143.
100. Филипчук В. Л. Очистка промислових стічних вод від іонів важких металів / В. Л. Филипчук // Труды Одесского политех-но-ун-та. – Одесса : 2002. – Вып.1(17). – С. 216–218.
101. Пушкарев В. В. Физико–химические особенности очистки сточных вод от ПАВ / В. В. Пушкарев, Д. И. Трофимов. – М. : "Химия", 1975. – 144 с.
102. Яковлев С. В. Очистка сточных вод предприятий легкой промышленности / С. В. Яковлев, Ю. М. Ласков. – М. : СИ, 1972. – 113 с.
103. Бучило Э. Очистка сточных вод травильных и гальванических отделений / Э. Бучило. – М. : Металлургия, 1984. – 200 с.
104. Карпунин Н. Я. Изучение электродных систем с целью использования их для контроля процессов очистки хромосодержащих сточных вод железным купоросом/ Н. Я. Карпунин // Проектирование и организация производства в цехах металлопокрытий. – М. : МДНТП, 1973. – С. 170–176.
105. Коптев В. С. Автоматический контроль процессов электрохимической очистки хромосодержащих сточных вод / В. С. Коптев, Н. Б. Манусова // Труды ВНИИВОДГЕО «Автоматизация и управление системами водоснабжения и водоотведения».– М. : Изд. ВНИИВОДГЕО, 1988. – С. 8–10.
106. Коптев В. С. Потенциометрический контроль содержания шестивалентного хрома в сточных водах / В. С. Коптев // Труды ВНИИВОДГЕО «Автоматизация и управление системами



системами водоснабження и водоотведения». – М. : Изд. ВНИИВОДГЕО, 1986. – С. 53–59.

107. Радовенчик В. М. Измерение окислительно–восстановительного потенциала при аэрации железосодержащих растворов / В. М. Радовенчик., Н. Д. Гомеля, С. И. Лукьяник. // Химия.и.технология.воды. – 1997. – т.19, №4. – С. 339–343.

108. Zumbrunn I. Epuration des eaux residuaires cyannees / I. Zumbrunn / Chim. et ind. Bd. – 1971. – 104. N 20. – P. 2573–2583.

109. Яковлев С. В. Технология электрохимической очистки воды / С. В. Яковлев, И. Г. Краснобородько, В. М. Рогов. – Л. : СИ, 1987. – 312с.

110. Филипчук В. Л. Про можливість використання окислювально–відновного потенціалу для контролю та регулювання процесами фізико–хімічної очистки води / В. Л. Филипчук // Вісник РДТУ “Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво”. – Рівне, 1999. – Спецвипуск. – С. 305–310.

111. Пантелят Г. С. Направления очистки и использования сточных вод от травления металлов и нанесения гальванических покрытий / Г. С. Пантелят, В. А. Андронов // Вестн. НТУ «ХПИ». – Темат. вып. «Химия, химическая технология и экология». – Харьков : ХГПУ. – 2003. – Вип. 15. – С. 48–51.

112. Ayub S. Adsorption studies on the low cost adsorbent for the removal of Cr(VI) from electroplating wastewater / S. Ayub, S. I. Ali, N. A. Khan // Environmental Pollution Control Journal, 2002. – 5(6). – P. 10–20.

113. Babel S. Low–cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review / S. Babel, T. A. Kurniawan // Hazard. Mater, 2003. – В 97. – P. 209–243.

114. Bailey S. E. A Review of Potentially Low–Cost Sorbents for Heavy Metals / S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka // Water Res, 1999. – 33(11). – P. 2469–2479.

115. Benito Y. Reverse osmosis applied to metal finishing wastewater / Y. Benito, M. Ruiz // Desalination, 2002. – 142(3). – P. 229–234.



116. Yalcin S. Recovery of Cu^{2+} and $\text{Cr}^{3+/6+}$ from electroplating-industry wastewater by ion exchange. *Separ / S. Yalcin, R. Apak, J. Hizal // Sci. Technol.*, 2001. – 36 (10). – P. 2181–2196.
117. Kim C. Cr^{6+} reduction by hydrogen sulfide in aqueous media: stoichiometry and kinetics / C. Kim, Q. H. Zhou, B. L. Deng // *Environ. Sci. Technol.*, 2001. – 35. – P. 2219–2225.
118. Srisuwan G. Removal of heavy metals from electroplating wastewater by membrane Songklanakarin J. / G. Srisuwan, P. Thongchai // *Sci. Technol.*, 2002. – 24(Suppl.). – P. 965–976.
119. Филипчук В. Л. Очистка стічних вод виробництва підшипників ковзання / В. Л. Филипчук, Л. В. Филипчук. – // *Гідромеліорація та гідротехнічне будівництво*. – Рівне : НУВГП, 2008. – вип. 33. – С. 138–144.
120. Филипчук В. Л. Регулювання рН та Eh при окисленні ціаністих стічних вод / В. Л. Филипчук, Л. В. Филипчук. // *Вісник НУВГП : зб.наук.праць. – Технічні науки*. – Рівне, 2010. – вип. 2(50). – С.38–47.
121. Филипчук В. Л. Особливості вилучення іонів заліза із стічних вод промислових підприємств / В. Л. Филипчук, Л. В. Филипчук. // *Вісник Інженерної академії України*. – Київ : Видавництво НУК, 2010. – Вип.1 – С. 146–152.
122. Филипчук В. Л.. Застосування газів для регулювання окисно-відновних властивостей води / В. Л. Филипчук, Л. В. Филипчук. // *Вісник інженерної академії України*. – Київ : ІАУ, 2016. – Вип.1.– С. 178–183.
123. Висоцький С. П. Глибока очистка багатокомпонентних металомістких стічних вод із корегуванням мінерального складу / С. П. Висоцький, В. Л. Филипчук, Л. В. Филипчук. // *Вісті Автомобільно-дорожнього інституту*. – Горлівка, АДІ ДонНТУ, 2009. – Вип. №2(9) – С. 240–247.
159. Патент на корисну модель № 44246, Україна, МПК (2009) B01F 5/00. Змішувач-реактор / В. Л. Филипчук, Л. В. Филипчук; заявник і власник патенту – автори – 200904036; заявл. 04.06.2009; опуб.25.09.2009, Бюл. № 18.
125. Клепач М. І. Моделювання та аналіз процесів в гідравлічних реакторах-змішувачах / М. І. Клепач, Л. В. Филипчук, В. М. Гудь. // *Хімія та сучасні технології*:



матеріали III міжнар. наук.-техн. конфер. студ., аспір. та молодих вчених, 22 – 24 травня 2007 – Дніпропетровськ : ДВНЗ «УДХТУ». – С. 234

126. Филипчук В. Л. Очистка стічних вод від холодної прокатки чорного металу Словацького металургійного комбінату VSZ / В. Л. Филипчук // Вісник НУВГП. зб.наук.праць. – Рівне, 2009 вип.. 3(47), част. 2. – С. 316–325

127. Кульский Л. А. Математическое моделирование систем водоснабжения / [Л. А. Кульский, В. В. Иванов, В. В. Иванов. и др.] – Киев : Наукова думка, 1986. – 117 с.

128. Манусова Н. Б. Реакторы в процессах реагентной очистки сточных вод как объекты автоматического управления / Н. Б. Манусова, Р. А. Осипа, Н. П. Воробьева // IX Всесоюзн. конф. «Хим. реакторы» : сб. материалов. – Гродно : Азот, 1986. – Ч. III. – С. 204–207.

129. Кафаров В. В. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учеб. пособие для вузов. / В. В. Кафаров, М. Б. Глебов. – М. : Высш.школа, 1991. – 399 с.

130. Киричков В. Н. Идентификация объектов систем управления технологическими процессами / В. Н. Киричков. – К.: Вища школа, 1990. – 263 с.

131. Vanrolleghem P. A. "On-line monitoring equipment for wastewater treatment processes: state of the art" / P. A. Vanrolleghem, P. Lee. – WaterScience&Technology, 2003. – № 47.2 – p. 1–34.

132. Клепач М. І. Імітаційне моделювання процесу дозування реагенту в гідравлічному реакторі-змішувачі / М. І. Клепач, Л. В. Филипчук // Математичне та імітаційне моделювання систем. МОДС'2007" : матеріали II міжнар. наук.-практ. конфер. – Київ : Ін-т. проблем мат. машин і сист. – 2007. – С.57–60.

133. Клепач М. І. Моделювання та оптимізація процесу дозування реагенту в гідравлічному реакторі-змішувачі / М. І. Клепач, Л. В. Филипчук, В. М. Гудь.– Вісник КДПУ : Зб.. наук. пр – Кременчук : КДПУ, 2007.– Вип.№ 4/2007(45). – С. 159–160.



134. Кафаров В. В. Математическое моделирование основных процессов химических производств: учеб. пособие для вузов / В. В. Кафаров, М. Б. Глебов. – М. :Высш.школа, 1991. – 399 с.
135. Кичигин В. И. Моделирование процессов очистки воды. – М. : Изд-во АСВ, 2003. – 232с.
136. Клепач М. І. Моделювання процесів автоматичного регулювання рН у змішувачі-реакторі механічного типу / М. І. Клепач, Л. В. Филипчук. // Вісник НУВГП : зб.наук.пр. – Рівне : НУВГП, 2006. – Вип.№3(35). – С. 254–259.
137. Лапин Ю. В. Статистическая теория турбулентности / Ю. В. Лапин // Проблемы турбулентности и вычислительная гидродинамика (к 70-летию кафедры «Гидроаэродинамика»).– Научно-технические ведомости.– СПб. : СПбГПУ, 2004. – 286с.
138. Клепач М. І. Моделювання процесів регулювання рН та Eh в гідравлічних реакторах–змішувачах при очистці стічних вод / М. І.Клепач, Л. В. Филипчук. // Математичне та імітаційне моделювання систем. МОДС'2010” : матеріали II міжнар. наук.–практ. конфер. – Київ : Ін-т. проблем мат. машин і сист., 2010. – с.40–42.
139. Филипчук В. Л. Очистка стічних вод виробництва підшипників ковзання / В. Л. Филипчук, Л. В. Филипчук // Вісник НУВГП : зб. наук. праць. – вип. 33 – Рівне : НУВГП, 2008. – С. 192–198
140. Филипчук Л. В. Дослідження процесу зміни величини рН стічної води в перегородчастому змішувачі–реакторі як об'єкті регулювання / Л. В Филипчук. // Вісник Інженерної академії України. – Київ, 2012. – Вип 1'2012. – С. 238–241.
141. Смирнов Д. Н. Автоматизация процессов очистки сточных вод в химической промышленности / Д. Н. Смирнов, А. С. Дмитриев. – Л. : Химия, 1981. – 200 с.
142. Шински Ф. Системы автоматического регулирования химико–технологическими процессами / Ф. Шински .– М. : "Химия", 1974.– 336 с.
143. Zipper T. Development of a new system for control and optimization of small wastewater treatment plants using oxidation–reduction potential (ORP) / T . Zipper, N. Fleischmann and



R. Haberl // Water science and technology. – 1998. – Vol. 38, Issue 3. – P. 307–314.

144. G. Olsson Instrumentation, control and automation in wastewater systems / G Olsson, M Nielsen. // Water science and technology, IWA publishing, 2005. – No. 15. – 264 p.

145. Olsson G. Instrumentation, control and automation in the water industry – state-of-the-art and new challenges / G. Olsson // Water Science & Technology, 2006. – Vol 53, No 4–5. – P. 1–16.

146. Kim H. T. Application of ORP and pH as controlling factors in sequencing batch reactor / [H. T. Kim, G. S. Kim, S. W. Shin, S. H. Oh, K. H. Kim.] // KSCE Journal of Civil Engineering, 2005. – Vol. 9(2). – P.73–79.

147. Hosono H., Satoh W., Toya M., Morimoto K. Microanalysis system with automatic valve operation, pH regulation, and detection functions / [H. Hosono, W. Satoh, M. Toya, K. Morimoto]. // Sensors and Actuators. B: Chemical. – Vol.132, Is.2, – June 2008. – P. 614–622.

148. Пістун Є. П. Основи автоматики та автоматизації: навч. посібник / Є. П. Пістун, І. Д. Стасюк. – Львів : Видавництво Львівської політехніки, 2014. – 336 с.

149. Карпунин Н. Я. Эксплуатация систем автоматического регулирования процессов реагентной очистки сточных вод цехов металлопокрытий / Н. Я. Карпунин. –Сбор. «Проектирование, экономика и организация производства в цехах металлопокрытий». – М. : МДНТП, 1973. – С. 177–181.

150. Смирнов Д. Н. Автоматическое регулирование процесса нейтрализации сточных вод травильных отделений металлургических заводов. / Д. Н. Смирнов, Н. Б. Манусова. – М. : Металлургия, 1971. – 120 с.

151. Лурье Ю. Ю. О возможности электрохимической очистки производственных сточных вод, содержащих одновременно соединения шестивалентного хрома и соли тяжелых металлов / Ю. Ю. Лурье, Н. И. Кобякова, В. Е. Генкин // Труды ВНИИ ВОДГЕО. – М : ВНИИВОДГЕО, 1978. – Вып. 71. – С. 30–32.

152. Круглов В. В. Нечёткая логика и искусственные нейронные сети / В. В. Круглов, М. И. Дли, Р. Ю. Голунов. – М. : Физматлит, 2001. – 221 с.



153. Леоненков А. В. Нечеткое моделирование в среде MATLAB и fuzzyTECH / А. В. Леоненков. – СПб. : БХВ–Петербург, 2005. – 736 с.
154. Новак В. Математические принципы нечёткой логики. Mathematical Principles of Fuzzy Logic. / В. Новак, И. Перфильева, И. Мочкрож. – Физматлит, 2006. – 352 с.
155. Усков А. А. Интеллектуальные системы управления на основе методов нечеткой логики / А. А. Усков, В. В. Круглов. – Смоленск : Смоленская городская типография, 2003. – 177 с.
156. Клепач М. І. Застосування нечіткої логіки для автоматизації процесу регулювання рН стічних вод в гідравлічному змішувачі–реакторі / М. І. Клепач, Л. В. Филипчук // Інтегровані інтелектуальні робототехнічні комплекси – 2012 : 5 міжнародна науково–практична конференція, 15–16 травня 2012р. – Київ : НАУ. – С. 274–275.
157. Клепач М. І. Автоматичне пов'язане регулювання параметрів рН та Eh в процесах очищення стоків / М. І. Клепач, Л. В. Филипчук, Р. М. Сергійчук // Інтегровані інтелектуальні робототехнічні комплекси ПРТК–14 : 7 міжнародна науково–практична конференція, 19–20 травня 2014р. – Київ : НАУ. – С. 84–85.
158. Автоматизація процесу регулювання рН та Eh при очищенні металовмісних стічних вод в оборотних системах водопостачання підприємств / Филипчук Л. В. // Вісник Інженерної академії України. – Київ, 2013. – Вип. 1'2013. – с. 204–208.
159. Патент на корисну модель № 70051, Україна, МПК C02F 1/62. Спосіб очищення багатокomпонентних стічних вод від важких металів. / В. Л. Филипчук, Л. В. Филипчук, С. М. Мудрик, О. С. Мудрик; заявник і власни патенту – автори – 201113362; заявл.14.11.2011; опуб.25.05.2012, Бюл. № 10.
160. Claros J. Real-time control strategy for nitrogen removal via nitrite in a SHARON reactor using pH and ORP sensors / J. Claros, J. SerraltaJ, A. Seco. // Process Biochemistry. – Vol. 47, Issue 10. – October 2012, – P. 1510–1515.
161. Lackner S. 'Swinging ORP' as operation strategy for stable reject water treatment by nitrification–anammox in sequencing batch reactors / S. Lackner, C. Lindenblatt, H. Horn. // Chemical



- Engineering Journal. – Vol. 180. – 15 January 2012. – P. 190–196.
162. Yu R. Possible control approaches of the Electro–Fenton process for textile wastewater treatment using on–line monitoring of DO and ORP / R. Yu, C. Lin, H. Chen. // Chemical Engineering Journal. – Vol. 218–. 15 February 2013. – P. 341–349
163. Chen Ho-Wen 'Dynamic control of disinfection for wastewater reuse applying ORP/pH monitoring and artificial neural networks / Ho-Wen Chen, Wen-Po Cheng, Yu-Chiu Shen//Resources, Conservation and Recycling. – Vol. 52, Issues –. 8–9, July 2008. – P. 1015–1021.
- 164.<http://mikroshema.com/shho-take-promislovi-kontroleri-shkola-dlya-elektrika-pristrij/>.
- 165.<http://wikifr.xyz/domashnij-zatishok/instrumenti-i-obladnannja/89001-kontroleri-dlja-avtomatizacii-virobnictva.html>.
166. <http://dengivoda.at.ua/blog/2014-04-10-1951>.
- 167.http://www.jumo.ru/catalog/detail.php?IBLOCK_ID=4&SECTION_ID=22&ID=73.
168. <http://www.etatron.com.ua/pumps/sensor/>.
169. <http://envitec.com.ua/ua/analizatori-ridkikh-seredovishch/290-tsifrovye-elektrody-datchiki-izmereniya-rn-i-ovp-2>.
170. http://www.etatron.com.ua/pumps/dosing_pumps/.
171. <http://ua.grundfos.com/>.
172. Филипчук В. Л. Очистка промислових стічних вод від іонів важких металів / В. Л. Филипчук. // Труды Одесского полит. ун-та. – Одесса : ОПУ, 2002. – Вып.1(17). – С. 216–218.
173. Филипчук В. Л. Очищення промислових стічних вод від свинцю / В. Л. Филипчук. // Вісник ХНУ. – Вип.1 (172). Технічні науки. – Хмельницький : ХНУ, 2011. – С. 243–246.
174. Патент на корисну модель № 78825, Україна, МПК (2006) C02F 1/6, G05B13/00/ Спосіб реагентного очищення багатокомпонентних стічних вод від важких металів / В. Л. Филипчук, М. І. Клепач, Л. В. Филипчук; заявник і власник патенту – НУВГП – № 201201111; заявл.03.02.2012; опуб.10.04.2013, Бюл. № 7.
175. Патент на корисну модель № 42955, Україна, МПК (2009) C02F 1/62. Спосіб глибокої очистки багатокомпонентних стічних вод від важких металів / В. Л. Филипчук,



- Л. В. Филипчук; заявник і власник патенту – автори – № 200902306; заявл.16.03.2009; опуб.27.07.2009, Бюл. № 14.
176. Патент на корисну модель № 71283, Україна, МПК (2012) C02F 9/00, G05B 13/00. Спосіб автоматизації процесу реагентного окислення домішок у багатокомпонентних стічних водах / В. Л. Филипчук, Л. В. Филипчук; заявник і власник патенту – НУВГП – 201115142; заявл.21.12.2011; опуб.10.07.2012, Бюл. №13.
177. Патент на корисну модель №65459,, Україна, МПК (2011) C02F 9/00, G05B 13/00 Спосіб автоматизації процесу регулювання величин рН та Еh багатокомпонентних стічних вод. / В. Л. Филипчук, М. І. Клепач, Л. В. Филипчук; заявник і власник патенту – НУВГП – 201105213; заявл.26.04.2011; опуб.12.12.2011, Бюл. № 23.
178. Филипчук В. Л. Очистка фенолових стічних вод виробництва консервної жерсті / В. Л. Филипчук // Экотехнологии и ресурсосбережение. – № 2. – Київ : 2003. – С. 42–48.
179. Рыбникова А. И. Очистка сточных вод от фенолов методом перехлорирования / А. И. Рыбникова, В. А. Панова // Сб. : Очистка промышленных сточных вод. – М. : СИ, 1957. – С. 158–162.
180. Fajerwerg K. Wet oxidation of phenol by hydrogen peroxide: the key role of pH on the catalytic behaviour of Fe–ZSM / K. Fajerwerg, J. Foussard // Water. Sci. Techn., 1997. – Vol.35, No.4. – P. 103–110.
181. Филипчук В. Л. Регулювання параметрами рН і Еh при очистці фенолових стічних вод // Вісник технологічного університету Поділля. – № 5, Ч.1(45). – Хмельницький : 2002. – С. 116–120.
182. Филипчук В. Л. Очистка сточных вод производства низших дикарбоновых кислот. // Научн. труды Кременчукского ГПУ «Проблемы создания новых машин и технологий». – Вып. 2. – Кременчук, 1999. – С. 151–157.
183. Антонова К. Н. Окисление хлорорганических примесей в сточных водах перекисью водорода / К. Н. Антонова. – Сб. науч. тр. Кузбасского политех. ин-та. – 1972. – № 52 – С. 43–45.



184. Антонова К. Н. Очистка сточных вод методом окисления органических примесей кислородом воздуха / К. Н Антонова //Сб. науч. тр. Кузбасского политех. ин-та.– 1971. – № 34. – С. 35–41.

185. Горбенко–Германов Д. С. Распад и окислительное действие озона в водных растворах / Д. С Горбенко–Германов // Сб. : "Неорганические перекисные соединения". – М. : "Наука", 1975. – С. 161–172.

186. Кандзас П. Ф. Окисление простых и комплексных цианидов на активном угле кислородом воздуха / [П. Ф. Кандзас, Г. А. Титова, Ю. Ю Лурье. и др.] – Труды ВНИИВОДГЕО. – М. : Изд. ВНИИВОДГЕО, 1978. – Вып. 71. – С. 8–10.

